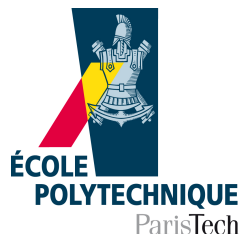


THÈSE DE DOCTORAT

présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE



par

Tatiana TAURINES

Titre :

**Étude de vitrocéramiques modèles riches en CaMoO_4
pour le confinement de déchets nucléaires**

Soutenue publiquement le 30 novembre 2012



JURY

Bruno Boizot	Directeur de thèse
Nicolas Menguy	Rapporteur
Patrick Simon	Rapporteur
Daniel Caurant	Examineur
Mathis Plapp	Examineur
Sophie Schuller	Examineur

Remerciements

La réalisation de cette thèse au LSI m’a permis de rencontrer de nombreuses personnes qui ont contribué de manières diverses et variées à mon travail. J’espère n’oublier personne dans les quelques paragraphes suivants. Mes premiers remerciements vont à Bruno Boizot et Martine Soyer. Tous deux m’ont permis de devenir docteur, en proposant un sujet qui m’a attirée et en me permettant d’obtenir un financement confortable. Bruno a été un très bon directeur de thèse, disponible et attentif tout en me laissant beaucoup de libertés (peut être un peu trop!!). J’ai souvent râlé mais dans la bonne humeur et la confiance, ce qui nous a permis de parcourir le long chemin, qu’est la thèse, de manière paisible. J’ai apprécié la disponibilité de Martine pour les thésards et leurs multiples ennuis.

Je remercie les membres du jury d’avoir accepté d’évaluer mon travail et en particulier les deux rapporteurs, Nicolas Menguy et Patrick Simon, pour avoir lu en détail ce manuscrit.

Cette étude expérimentale est le fruit de plusieurs collaborations. Merci à Isabelle Maurin de m’avoir laissé le diffractomètre en toute confiance, comme si je faisais partie du PMC. Merci à Delphine Neff et Mickaël Bouhier de m’avoir prêté le Raman malgré un planning serré, j’ai beaucoup apprécié leur aide et leur accueil au SIS2M. J’ai passé de très bons moments au LPN en observant les cristaux au STEM avec Ludovic Largeau et au MET avec P-E C., c’était dur de se taire pendant les acquisitions HR! Merci à Marie-No pour l’initiation au Rietveld, grâce à elle, Fullprof a été dompté assez vite. Merci à Farah et Fouad pour mon initiation au MEB. Ah j’oubliais SIRIUS qui n’a pas fait des siennes pendant ma campagne d’irradiation et son équipe de choc très sympathique. Merci à Thierry, malgré son caractère bougon, il manquera au laboratoire quand il partira à la retraite (profite en bien). Merci à Vincent plein d’entrain et de bonne humeur, qui a débloqué bien des situations sur plusieurs manips. Je finirai ce paragraphe par une liste non exhaustive des personnes de Polytechnique qui ont apporté une pierre à ce travail : Marie-Claude, Christine, Sylvie, Isabelle, Kees, Marcin, Giancarlo, Mélanie, Travis, Charlotte, Gerrit ...

Je conclus ces remerciements par les personnes qui m’ont accompagnée au quotidien et avec qui j’ai partagé beaucoup de bons moments. Honneur aux filles. Merci à Sultan, ma compagne de route, je te promets de me

rappeler des recettes turques que tu m'as montré et j'espère que ta carrière dans les supra sera longue. Merci à Mi, j'ai beaucoup apprécié partager le bureau avec toi et toutes les petites attentions que tu as eu pour moi, bonne chance pour la fin même si je sais que ça ne sera pas de tout repos. Passons aux garçons, Ngoc et Willem. Ngoc, je salue ton courage et te félicite d'avoir terminé ta thèse malgré les obstacles. Ah Willem, le meilleur pour la fin, Deutsche qualität oblige! Tu m'as bien fait rire même si j'ai battu le nombre de fois où j'ai prononcé "n'importe quoi" quand tu faisais des blagues débiles.

Je remercie tous les membres de ma famille et particulièrement mon père, passionné de sciences, qui aurait aimé être chercheur et ma mère qui nous a élevé avec beaucoup d'amour. Merci Calypso pour ton aide dans les derniers préparatifs. Enfin, merci à Mathieu ma moitié depuis bientôt sept ans, longue vie à nous deux ...

Table des matières

Introduction	9
1 Verres et vitrocéramiques de confinement, problématique du molybdène	11
1.1 Origine et gestion des déchets nucléaires	13
1.1.A Origine des déchets et cycle du combustible	13
1.1.B Classification des déchets et matrices de confinement	14
1.1.C Verres, céramiques et vitrocéramiques nucléaires	15
1.2 Verres aluminoborosilicatés et vitrocéramiques riches en molybdène et en terres rares	20
1.2.A Structure des verres aluminoborosilicatés	20
1.2.B Le molybdène dans les verres, séparation de phase et cristallisation	25
1.2.C Les terres rares dans le verre et dans la structure scheelite	31
1.3 Effets des rayonnements ionisants dans les verres et les vitrocéramiques	36
1.3.A Sources d'irradiations pendant le stockage des déchets	36
1.3.B Effets des excitations électroniques dans les verres aluminoborosilicatés	38
1.3.C Effets des irradiations dans les céramiques et vitrocéramiques	43
Conclusions du chapitre 1	47
Références	49
2 Synthèses et méthodes expérimentales	57
2.1 Synthèses	58
2.1.A Synthèses des céramiques	58
2.1.B Synthèses des vitrocéramiques	58
2.2 Compositions chimiques	59
2.2.A Céramiques	59

2.2.B Vitrocéramiques	61
2.3 Méthodes expérimentales	64
2.3.A Caractérisations microstructurales	64
2.3.B Caractérisations spectroscopiques	67
2.3.C Irradiations externes	70
2.4 Choix des traitements thermiques	70
2.4.A Traitement de nucléation (N)	71
2.4.B Traitement de nucléation croissance nucléation (NCN)	73
Conclusions du chapitre 2	76
Références	77
3 Étude de l'effet de l'ajout de MoO₃ sur la cristallisation des vitrocéramiques	79
3.1 Étude des échantillons coulés sur plaque	80
3.1.A Morphologie, taille et répartition des cristaux	80
3.1.B Nature des phases cristallisées	84
3.2 Étude des échantillons après traitement de nucléation (N)	88
3.2.A Morphologie, taille et répartition des cristaux	88
3.2.B Nature des phases cristallisées et quantification	90
3.2.C Cristallisation de surface	93
3.2.D Étude de la nucléation par MET	95
3.3 Étude des échantillons après traitement de nucléation, croissance et nucléation (NCN)	97
3.3.A Morphologie, taille et répartition des cristaux	98
3.3.B Nature des phases cristallisées et quantification	99
3.4 Discussion du chapitre 3	103
Conclusions du chapitre 3	106
Références	107
4 Étude de l'effet de l'ajout de terres rares sur la cristallisation des vitrocéramiques	111
4.1 Étude des échantillons coulés sur plaque	113
4.1.A Morphologie, taille et répartition des cristaux	113
4.1.B Nature des phases cristallisées	119
4.2 Étude des échantillons après traitement de nucléation (N)	126
4.2.A Morphologie, taille et répartition des cristaux	126
4.2.B Nature des phases cristallisées	129
4.2.C Cristallisation de surface	132

4.2.D	Étude de la nucléation par MET	134
4.3	Étude des échantillons après traitement de nucléation, croissance et nucléation (NCN)	137
4.3.A	Morphologie, taille et répartition des cristaux	137
4.3.B	Nature des phases cristallisées et quantification	139
4.4	Discussion du chapitre 4	143
	Conclusions du chapitre 4	146
	Références	147
5	Insertion des terres rares dans la powellite	149
5.1	Effets de la compensation de charge électronique dans les céramiques de référence	150
5.1.A	Analyse par RPE	150
5.1.B	Analyse par spectroscopie Raman	153
5.2	Effet des teneurs en MoO ₃ et Gd ₂ O ₃ dans les vitrocéramiques sur l'insertion des terres rares dans la structure powellite	156
5.2.A	Analyse par RPE	157
5.2.B	Analyse par spectroscopie Raman	162
5.3	Effet de la nature des terres rares et de la complexification de la matrice vitreuse	167
5.4	Discussion du chapitre 5	171
	Conclusions du chapitre 5	173
	Références	174
6	Influence des excitations électroniques dans les vitrocéramiques riches en powellite	177
6.1	Création de défauts ponctuels dans les verres et vitrocéramiques	178
6.1.A	Types de défauts ponctuels créés	178
6.1.B	Effets des teneurs en MoO ₃ et Gd ₂ O ₃ sur la création des défauts ponctuels	182
6.1.C	Réduction sous excitation électronique	186
6.2	Modifications structurales (dose \geq 1GGy)	191
6.2.A	Dans le verre	191
6.2.B	Dans la powellite	193
6.3	Évolution des cristaux de powellite sous faisceau MET	194
	Discussion du chapitre 6	196
	Conclusions du chapitre 6	198
	Références	199

Discussion Générale	201
Références	202
Conclusions et perspectives	205
A Communications et publications :	209
B Choix de la composition des verres parents	221
B.1 Choix de la teneur en CaO	221
B.2 Gamme de concentrations en MoO ₃	223
Références	224
C Généralités sur la séparation de phase et la cristallisation	225
C.1 Modes de démixtion	225
C.2 Éléments théoriques sur la nucléation-croissance	226
C.2.A Nucléation	226
C.2.B Croissance	227
C.3 Effets de la séparation de phase sur les mécanismes de nucléation-croissance	229
C.4 Mûrissement d'Ostwald	229
Références	231
D Optimisation des traitements thermiques : traitements non retenus pour l'étude de l'influence de l'irradiation	233
D.1 Traitement de croissance (C)	233
D.2 Traitement de croissance directe (CD)	235
D.3 Traitement nucléation croissance (NC)	239
D.4 Traitement refroidissement lent (RL)	242
Références	245
E Irradiations gamma	247
E.1 Effets de la composition	247
E.2 Effets de la séparation de phase	248
E.3 Comparaison avec les irradiations β	249
F Création de défauts ponctuels dans les céramiques de référence	251

Introduction

En France, les combustibles nucléaires usés sont en partie recyclés afin d'en extraire les matières valorisables pour fabriquer de nouveaux assemblages. Le procédé de recyclage produit des effluents riches en radioéléments à vie longue qui sont vitrifiés dans un verre nucléaire complexe aluminoborosilicaté, appelé R7T7. Ce verre permet d'incorporer jusqu'à 18.5 %mass d'oxyde de produits de fissions et actinides mineurs (PFA). Cependant, certains produits de fissions sont très peu solubles dans les verres aluminoborosilicatés et peuvent facilement entraîner la formation de précipités dans le verre. Le contrôle de la nature de ces précipités par le choix des compositions et des processus de synthèse permettrait de mieux maîtriser les propriétés de la matrice de confinement.

Ce travail de thèse est donc consacré au développement de nouvelles matrices vitrocéramiques modèles pour le confinement de déchets nucléaires à haute activité et vie longue riches en molybdène. La présence de molybdène dans les verres nucléaires aluminoborosilicatés peut entraîner leur dévitrification et nuire à leurs propriétés de confinement. En particulier, lorsque le taux de charge est élevé (matrice HTC) ou lorsque les déchets sont très riches en molybdène (verre UMo), la cristallisation de phases molybdates nécessite une attention particulière pour s'assurer de la conservation des propriétés de confinement de la matrice. Nous avons donc choisi de développer des **vitrocéramiques modèles dans le système SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - CaO - Al_2O_3 - MoO_3 - TR_2O_3** afin de mieux comprendre les processus de cristallisation de la phase powellite CaMoO_4 . Cette phase permet d'incorporer une grande quantité de molybdène dans une matrice vitreuse et elle présente de bonnes propriétés de confinement. De plus, la powellite est connue (dans le domaine de l'optique) pour pouvoir incorporer dans sa structure des éléments trivalents comme les terres rares.

Cette étude a pour but d'utiliser des méthodes spectroscopiques couplées à des méthodes d'analyses de microstructure pour développer des **vitrocéramiques modèles riches en CaMoO_4** pour l'étude de l'influence de l'irradiation électronique. En effet, pour étudier l'interaction entre la powellite et la phase vitreuse sous irradiation, il est nécessaire d'avoir des matériaux biphasés ne contenant que la phase powellite et le verre résiduel. L'influence de différents paramètres comme la taille des cristaux et leur distribution en volume doit également être prise en compte. C'est pourquoi, la composition et les traitements thermiques doivent être optimisés pour

obtenir un matériau avec une distribution en cristaux homogène en volume et un verre résiduel de composition constante pour tous les échantillons. La composition a été choisie à partir d'un verre aluminoborosilicaté nucléaire simplifié enrichi en oxyde de molybdène. Des terres rares comme le gadolinium, le néodyme ou l'euporium ont été ajoutées comme simulants des actinides mineurs trivalents et comme sondes spectroscopiques. L'influence de l'irradiation électronique est simulée par irradiation externe par faisceaux d'électrons.

Le chapitre 1 permet de remettre cette étude dans son contexte en mettant l'accent sur les phénomènes de cristallisation liés à l'oxyde de molybdène et le rôle des terres rares dans le réseau vitreux. Le chapitre 2 regroupe les compositions, les traitements thermiques et les méthodes d'analyses utilisées pour obtenir les vitrocéramiques modèles développées lors de ce travail de thèse. D'une part, l'influence de la teneur en MoO_3 dans des échantillons faiblement dopés en oxyde de terre rare est étudiée dans le chapitre 3. Ce chapitre permet d'obtenir des informations sur les processus impliqués dans la cristallisation de la phase powellite lors de la trempe et des traitements thermiques. D'autre part, l'influence de la teneur en oxyde de terre rare est étudiée dans le chapitre 4, qui permet également d'aborder les effets d'une complexification de la matrice vitreuse. L'insertion des terres rares dans la structure powellite, en fonction de la composition de la matrice vitreuse, est étudiée dans le chapitre 5. Des céramiques de référence ont également été étudiées afin d'obtenir la signature spectroscopique de l'insertion de terres rares dans la powellite. Enfin, le chapitre 6 est consacré à l'étude des évolutions sous excitation électronique des verres et vitrocéramiques. Cette étude consiste à analyser la production de défauts ponctuels et les évolutions structurales en fonction de la microstructure et de la composition des échantillons.

Chapitre

1

Verres et vitrocéramiques de confinement, problématique du molybdène

1.1	Origine et gestion des déchets nucléaires	13
1.1.A	Origine des déchets et cycle du combustible	13
1.1.B	Classification des déchets et matrices de confinement	14
1.1.C	Verres, céramiques et vitrocéramiques nucléaires	15
1.2	Verres aluminoborosilicatés et vitrocéramiques riches en molybdène et en terres rares	20
1.2.A	Structure des verres aluminoborosilicatés	20
1.2.A.1	Verres de silice	20
1.2.A.2	Rôle des oxydes Na_2O et CaO dans les verres silicatés	21
1.2.A.3	Rôle de l'oxyde B_2O_3 dans les verres silicatés	23
1.2.A.4	L'alumine (Al_2O_3) dans les verres borosilicatés	25
1.2.B	Le molybdène dans les verres, séparation de phase et cristallisation	25
1.2.B.1	Etat d'oxydation, force de champ et coordinence du molybdène dans les verres	26
1.2.B.2	Séparation de phase liée au molybdène dans les verres nucléaires	27
1.2.B.3	Cristallisation de phases molybdates par traitement thermique	29
1.2.B.4	Structure de la phase CaMoO_4	30
1.2.C	Les terres rares dans le verre et dans la structure scheelite	31
1.2.C.1	Les terres rares dans les verres aluminoborosilicatés	31
1.2.C.2	Solutions solides dans la structure scheelite	35
1.3	Effets des rayonnements ionisants dans les verres et les vitrocéramiques	36

1.3.A Sources d'irradiations pendant le stockage des déchets	36
1.3.B Effets des excitations électroniques dans les verres aluminoborosilicatés	38
1.3.B.1 Création de défauts ponctuels sous excitations électroniques	38
1.3.B.2 Évolutions structurales sous excitations électroniques	40
1.3.C Effets des irradiations dans les céramiques et vitrocéramiques	43
1.3.C.1 Création de défauts ponctuels sous excitations électroniques	43
1.3.C.2 Évolutions structurales et macroscopiques sous irradiation	44
Conclusions du chapitre 1	47
Références	49

Ce chapitre d'introduction et d'études bibliographiques est destiné à placer ce travail de thèse dans son contexte afin de mieux en comprendre les enjeux. La première partie est composée d'une brève présentation de l'origine et de la gestion des déchets nucléaires. Par la suite, la structure des verres aluminoborosilicatés, dont font partie les matériaux élaborés dans ce travail, est détaillée en portant une attention particulière aux oxydes de molybdène et de terres rares qui jouent un rôle primordial dans cette étude. Enfin, les modifications sous excitation électronique dans les verres et vitrocéramiques sont abordées dans la dernière partie.

1.1 Origine et gestion des déchets nucléaires

Dans cette partie, nous allons brièvement présenter l'origine et la gestion des déchets nucléaires en France. Les différents types de matrice de confinement seront détaillés afin de mieux comprendre l'enjeu de cette étude dans le cadre du confinement de déchets à haute activité et vie longue.

1.1.A Origine des déchets et cycle du combustible

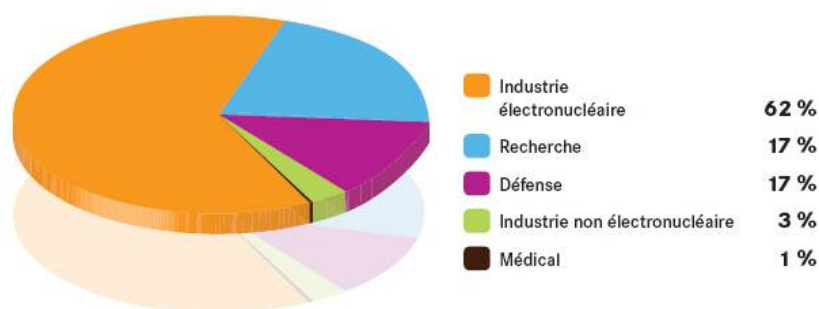


FIGURE 1.1 – Estimation de la répartition des déchets radioactifs existant à fin 2007 par secteur économique en France, en volume (ANDRA, Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs).

Les déchets nucléaires proviennent en grande partie de la production d'électricité à hauteur de 60 % environ (cf. fig. 1.1). Les autres sources de production de déchets nucléaires sont la recherche (réacteurs expérimentaux, déchets d'exploitation), la défense (forces de dissuasion, armée de terre) et le secteur médical (traceurs biologiques, diagnostics).

La source principale de déchets est donc le cycle électronucléaire, les types de déchets sont variés et dépendent de l'étape à laquelle ils sont produits. Si l'on suit le cycle du combustible, les premiers déchets produits sont les résidus miniers (riches en radon et noyaux fils de l'uranium) liés à l'extraction de l'uranium pour la fabrication du combustible. Pour la transformation du minerai et l'exploitation des centrales nucléaires, la majorité des déchets produits sont des déchets technologiques solides ou liquides. Ils sont essentiellement constitués de gants, combinaisons, bottes, filtres à particules et effluents de décontamination. Ensuite, on retrouve les déchets liés au combustible utilisé après un séjour de 5 ans en réacteur. En France, les combustibles usés sont retraités afin

de séparer les éléments revalorisables (uranium et plutonium 239) et les déchets ultimes (actinides mineurs et produits de fission). La séparation se fait par voie chimique par le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction), qui permet entre autre de recycler le plutonium dans les combustibles MOX (Mixed OXide) et d'isoler les radioéléments les plus radioactifs dans de faibles volumes (95 % de l'activité représente 5 % du volume de déchets). Enfin, il y a les déchets issus des activités d'assainissement et de démantèlement des installations nucléaires mises à l'arrêt. Ces derniers sont en majorité constitués d'acier, de béton et de gravats.

Le paragraphe suivant présente une classification de ces déchets ainsi que les matrices de confinement adaptées à chaque type.

1.1.B Classification des déchets et matrices de confinement



FIGURE 1.2 – Classification des déchets radioactifs français en fonction de leur mode de gestion (ANDRA, Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs).

Les déchets sont classés en fonction de deux paramètres : leur activité exprimée en Bq/kg et leur demi-vie exprimée en années (durée nécessaire pour que l'activité, A, soit divisée par deux). La demi-vie charnière est d'environ 30 ans et les déchets dont la demi-vie est supérieure à 30 ans sont qualifiés de déchets à vie longue. Un tableau simplifié de la classification des déchets est donné sur la figure 1.2. Les déchets de très faible activité (TFA) sont principalement constitués d'acier et de béton issus du démantèlement et sont stockés en surface. Les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC) sont également stockés en surface et sont

principalement constitués de déchets technologiques. Ces déchets sont enveloppés dans des matrices en béton et stockés en faible profondeur, leur radioactivité atteindra le seuil de la radioactivité naturelle en 300 ans environ. Les déchets de moyenne activité et vie longue (MA-VL) sont constitués de résidus liés au retraitement du combustible usé et des gaines de combustibles. Ces derniers sont compactés et mis dans un conteneur en acier identique à celui utilisé pour les déchets à haute activité et vie longue (HA-VL). Les déchets HA-VL sont les assemblages de combustible usé s'ils sont stockés tels quels (comme aux États-Unis ou en Suède par exemple) ou les solutions de produits de fission et d'actinides mineurs issues du retraitement. Les solutions de produits de fission sont calcinées puis vitrifiées dans les ateliers de l'usine de La Hague (AREVA).

Ce sujet de thèse s'inscrit dans le développement de matrices pour le stockage des déchets HA-VL dont les caractéristiques sont détaillées dans le paragraphe suivant.

1.1.C Verres, céramiques et vitrocéramiques nucléaires

Plusieurs types de matrices de confinement pour les déchets HA-VL ont été étudiés dans les centres de recherches. Le verre est la seule matrice utilisée à l'échelle industrielle mais des études sur des matrices céramiques et vitrocéramiques ont également été réalisées.

Le procédé de vitrification réalisé dans les usines de La Hague (Areva) est composé de deux étapes : évaporation de l'eau des solutions liquides de déchets et calcination afin d'obtenir des oxydes par décomposition des nitrates puis mélange avec une fritte de verre à une température de 1100°C environ. Ces étapes sont illustrées sur la figure 1.3.

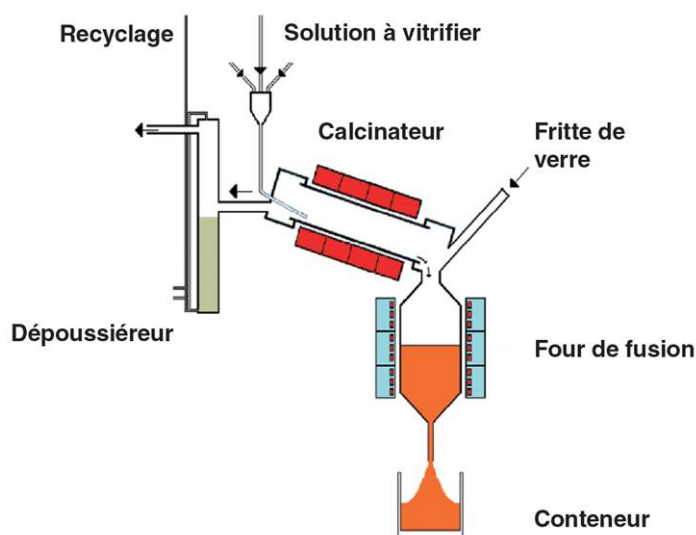


FIGURE 1.3 – Procédé continu de vitrification en deux étapes [1].

Le verre est la matrice de choix pour le confinement des déchets HA-VL car il permet d'incorporer une large gamme d'éléments et possède des propriétés adaptées au stockage de déchets nucléaires. Les critères qui

guident la formulation des verres nucléaires sont les suivants :

- Solubilité des éléments présents dans les solutions de déchets (Mo, Am, Np, terres rares, platinoïdes, lanthanides) afin de limiter la dévitrification lors du refroidissement et du stockage.
- Rhéologie des fontes verrières pour permettre le processus de vitrification à l'échelle industrielle. La température de fusion doit se situer en dessous de 1150°C ¹ avec une faible viscosité (entre 2 et 15 Pa.s à la température d'élaboration).
- Propriétés de transport électrique et thermique de la fonte pour permettre la fusion par induction.
- Durabilité chimique avec une bonne résistance à la lixiviation², à l'auto-irradiation liée à l'incorporation de radioéléments (émetteurs α , β et γ) et à la dévitrification (cristallisation pendant la période de stockage).

La France a développé le verre R7T7, contenant plus de trente oxydes, dont la composition moyenne est donnée dans le tableau 1.1. La fritte de verre employée pour obtenir le verre R7T7 est majoritairement constituée d'éléments formateurs SiO_2 , B_2O_3 et Al_2O_3 (cf. p. 21) et d'éléments modificateurs Na_2O et CaO pour diminuer la température de fusion et la viscosité. Les autres adjuvants sont ajoutés pour répondre aux exigences du procédé de fabrication industriel, par exemple l'oxyde de nickel est ajouté pour "noircir" la fonte afin de contrôler la conductivité thermique [2]. Cette matrice peut incorporer jusqu'à 18.5 %mass d'oxyde de produits de fissions et actinides mineurs (PFA).

Oxydes	%mass
SiO_2	45.6
B_2O_3	14.1
Na_2O	9.9
CaO	4
Al_2O_3	4.7
Fe_2O_3	1.1
ZnO	2.5
P_2O_5	0.2
NiO	0.1
ZnO	2.5
Cr_2O_3	0.1
Li_2O	2
PF + Zr + Actinides	17

Tableau 1.1 – Composition moyenne des verres industriels de type R7T7 produits dans les ateliers de La Hague, Areva d'après [1]. PF : produits de fission.

Cette composition peut être amenée à être modifiée en fonction de l'évolution de la composition et de la nature des solutions de déchets. Une des évolutions étudiées à partir des années 2000 est liée à une augmentation du taux de combustion des combustibles (énergie extraite par tonne d'uranium plus importante) souhaitée par

1. Le développement du creuset froid par le CEA et Areva permet d'arriver à des températures supérieures à 1200°C par un processus d'induction directe. Cette technologie permettra de vitrifier les déchets riches en molybdène dans les matrices UMo car ce type de creuset est moins sensible à la corrosion que les pots métalliques utilisés pour la vitrification des verres de type R7T7. En avril 2010 a eu lieu la première coulée de verre produit grâce au creuset froid.

2. Dissolution par l'eau.

les exploitants. Celle-ci entraîne une concentration plus importante en PFA dans la solution de déchets et nécessite le développement de matrices à haut taux de charge (HTC) si l'on souhaite garder un volume de colis de déchets vitrifiés constant [3–6]. Les travaux réalisés en collaboration avec le CEA ont permis de proposer une matrice HTC pouvant incorporer jusqu'à 22.5 %mass en PFA. Les principales différences entre le verre R7T7 et la matrice HTC proposée sont les suivantes : une plus faible teneur en oxyde de bore et une augmentation de la teneur en oxyde de calcium pour augmenter la durabilité chimique. Cependant, l'incorporation de certains éléments comme le molybdène ou les terres rares peut entraîner la cristallisation de phases indésirables (cf. § 1.2 p. 20).

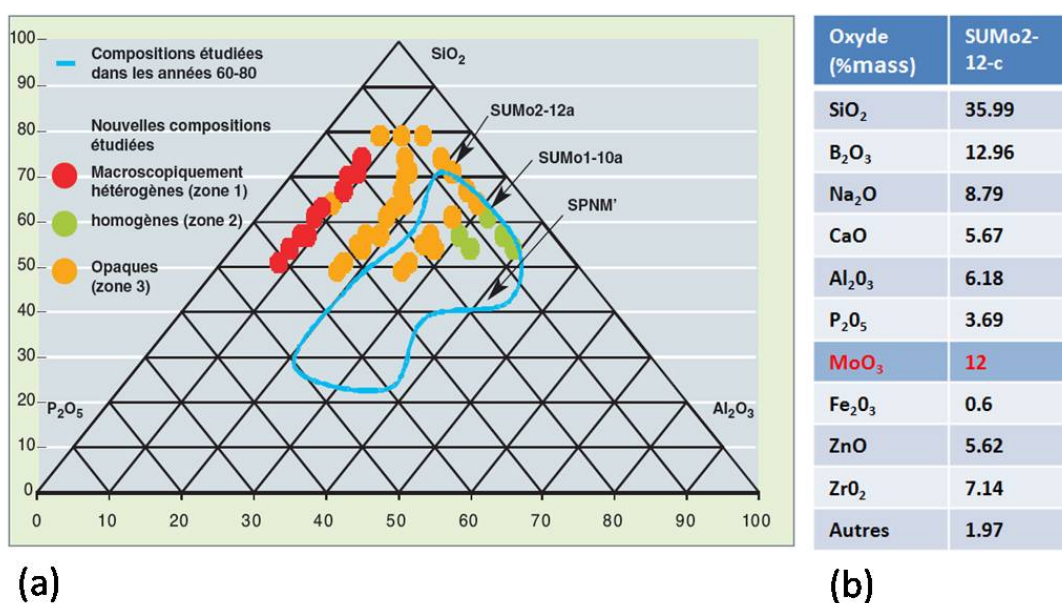


FIGURE 1.4 – (a) Projection des compositions de verres riches en MoO_3 dans le diagramme SiO_2 - P_2O_5 - Al_2O_3 d'après [7]. (b) Exemple de composition d'un verre UMo en %mass d'après [7].

C'est pourquoi, une nouvelle matrice a été développée par le CEA et Areva pour conditionner les solutions de déchets issues du retraitement du combustible UMo (Uranium Molybdène) utilisé dans les réacteurs UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz). Ces matrices, dites UMo, sont capables d'incorporer jusqu'à 13 %mass en MoO_3 et contiennent du P_2O_5 à une teneur plus élevée que le verre R7T7. Un exemple de composition est donné sur la figure 1.4, (b). Ces matrices peuvent être de trois types : macroscopiquement hétérogène, homogène ou opaque en fonction de leur composition chimique (cf. fig. 1.4, (a)). La composition retenue pour le procédé industriel est en fait une vitrocéramique contenant des microbilles riches en molybdène partiellement cristallisées et dispersées dans un verre résiduel borosilicaté (cf. fig. 1.11 p. 27).

Avant de décrire les matrices vitrocéramiques étudiées dans le cadre du confinement de déchets nucléaires, nous allons détailler brièvement les céramiques envisagées pour le stockage spécifique de certains éléments comme l'iode, le césium ou les actinides mineurs [8]. En France, les premières études de céramiques nucléaires

ont été entamées dans le cadre de la loi Bataille (1991). Les céramiques ont l'avantage de permettre un stockage spécifique, c'est à dire que le choix de la composition peut être optimisé pour chaque élément alors que le verre de type R7T7 doit pouvoir accommoder une trentaine d'éléments. De plus, elles peuvent présenter d'excellentes propriétés de confinement (durabilité chimique et comportement sous auto-irradiation). Cependant, leurs méthodes d'élaboration (hautes pressions, frittage sous atmosphère contrôlée) sont difficiles à mettre en place à l'échelle industrielle dans un milieu hautement radioactif. Quelques exemples de céramiques étudiées pour le confinement de radionucléides à vie longue sont donnés sur la figure 1.5.





radionucléide	matrice	taux d'incorporation du radionucléide (% massique)	procédé d'élaboration	durabilité chimique (g/m ² .j)	comportement sous auto-irradiation
iode (I)	iodoapatite (matrice composite) $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$	7	 frittage sous charge (580 °C – 25 MPa)	$V_{dissolution}(I) : 10^{-4}$ à 90 °C (milieu confiné)	-
césium (Cs)	hollandite $Ba_1Cs_{0,28}(Fe_{0,82}Al_{1,46})Ti_{5,72}O_{16}$	5	 frittage naturel (1250 °C)	$V_{dissolution}(Cs) : 10^{-5}$ à 90 °C (milieu confiné)	défauts ponctuels sans incidence sur la structure
actinides (An)	britholite $Ca_{10-x}An_x(PO_4)_5(SiO_4)F_2$	10	 frittage naturel (1475 °C)	$< 10^{-6}$ (milieu confiné)	faible endommagement (irradiation externe)
	monazite/brabantite $La_{1-3x}An_xCa_xTh_xPO_4$	10	 frittage naturel (1450 °C)	études en cours	pas d'amorphisation (analogues naturels)
	PDT $Th_{4-x}An_x(PO_4)_2P_2O_7$	10	 frittage naturel (1250 °C)	10^{-6} à 90 °C – pH 7 (milieu confiné)	études en cours
	zirconolite $(Ca_{1-x}An_x^3)Zr(Ti_{2-x}Al_x)O_7$	10	 frittage naturel (1450 °C)	$< 10^{-6}$ (milieu confiné) arrêt de l'altération	amorphisation de la structure sans perte de confinement

FIGURE 1.5 – Exemples de céramiques étudiées pour le confinement spécifique de radionucléides à vie longue d'après [8].

Les apatites sont généralement envisagées pour le confinement de l'iode avec des procédés de synthèse spécifiques, comme la compression isostatique à chaud ou le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS), afin de minimiser son évaporation [7]. De nombreuses céramiques ont été envisagées pour le confinement des actinides mineurs et leur composition découle souvent d'études sur des analogues naturels. Les principales familles de céramiques étudiées sont les céramiques à base de phosphate de type monazite ($LaPO_4$) ou britholite ($Ca_{10}(PO_4)_5SiO_4F_2$) ou des titanates comme la zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) ou la hollandite ($BaAl_2Ti_6O_{16}$). Ces structures permettent d'incorporer des quantités significatives d'actinides trivalents et tétravalents. Des composés polyphasés ont également été étudiés afin de pouvoir élargir le spectre d'éléments incorporables dans une même matrice. C'est le cas du matériau Synroc, développé en Australie, qui est une combinaison de phases riches en titane (hollandite, zirconolite, pérovskite $CaTiO_3$ et rutile TiO_2) [9].

Comme nous venons de le voir, les verres et les céramiques sont de bons candidats pour l'immobilisation des radionucléides issus du retraitement. Cependant, dans certains cas, ces deux types de matrices ne sont pas les mieux adaptés. Les matrices vitrocéramiques représentent alors un très bon compromis puisqu'elles permettent d'associer bon nombres d'avantages des verres et des céramiques. Une vitrocéramique est composée de cristaux

enrobés dans une matrice vitreuse, appelée verre résiduel. Elles sont généralement obtenues à partir d'un verre par traitements thermiques de nucléation et croissance (cf. annexe C p. 225).

Par rapport aux verres, elles permettent de disposer de meilleures propriétés de confinement et de meilleures capacités d'incorporation de certains éléments, peu solubles dans les verres. La durabilité chimique est souvent limitée par celle du verre résiduel, donc sa composition doit être optimisée. Les vitrocéramiques présentent généralement une stabilité thermique intéressante (déjà dévitrifiées) et de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la fissuration). Par rapport aux céramiques, elles sont plus faciles à élaborer à l'échelle industrielle en milieu radioactif. La présence du verre résiduel permet également d'avoir une bonne tolérance par rapport aux variations de composition des solutions de déchets à traiter. De plus, les vitrocéramiques présentent une double barrière de confinement des radionucléides s'ils sont préférentiellement incorporés dans les phases cristallines.

Néanmoins, ce type de matrices complexes doit être étudié en détail sous auto-irradiation car les différences de comportement entre les phases cristallines et le verre résiduel peuvent conduire à des fissurations. Ce point sera détaillé dans la partie 1.3.C p. 43. De plus, la cristallisation doit être contrôlée afin que des phases néfastes aux propriétés de confinement ne se forment pas. Le contrôle de la microstructure (taille et répartition des cristaux) est également primordial pour assurer de bonnes propriétés mécaniques.

Dans la littérature, plusieurs vitrocéramiques ont été étudiées pour des applications nucléaires majoritairement dans des systèmes silicatés [10]. Historiquement, les premières vitrocéramiques nucléaires ont été développées en Allemagne à partir de 1976 dans l'objectif d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques des verres borosilicatés [11, 12]. Ces matrices contenaient du celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), de la fresnoite ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) et des phases secondaires. Ce type de matrice permet d'améliorer les propriétés mécaniques mais au détriment de la durabilité chimique, c'est pourquoi il a été abandonné. D'autres études ont par la suite été menées au Canada dans le système $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ [12, 13]. Après des traitements thermiques adaptés, la phase majoritaire obtenue est la titanite (CaTiSiO_5) et le verre résiduel conserve une très bonne durabilité chimique. Les lanthanides trivalents s'insèrent bien dans la titanite sur les sites du Ca avec deux types de compensation de charge ($\text{Ca}^{2+}, \text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+$) TiSiO_5 ou ($\text{Ca}^{2+}, \text{Ln}^{3+}$)($\text{Ti}^{4+}, \text{Al}^{3+}$) SiO_5 . Bien que ces matrices présentent de bonnes propriétés, elles ont été abandonnées car le contrôle de la cristallisation est difficile et le Canada a opté pour un stockage direct du combustible usé. Dans les années 90, quelques vitrocéramiques contenant des phases de structure apatite ont été étudiées aux États-unis. Weber et al. ont étudié des verres partiellement dévitrifiés, contenant les phases $\text{Ca}_3(\text{Gd}, \text{Cm})_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$ (apatite) et $(\text{Cm}, \text{Gd})\text{Ti}_2\text{O}_7$ (pyrochlore), dopées au ^{244}Cm [13]. D'autres phases apatites ont également été envisagées comme $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ dans un verre aluminoborosilicaté car celle-ci peut facilement accueillir des actinides sur le site du gadolinium et que sa durabilité chimique est supérieure à celle du verre [14]. Des études sur des matrices contenant de la zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) ont été réalisées, en collaboration avec le CEA, car cette phase présente une meilleure durabilité chimique que les phases apatites [10, 12, 15]. Les travaux de P. Loiseau ont montré qu'il est possible d'obte-

nir des vitrocéramiques contenant des cristaux de zirconolite de composition $\text{Ca}_{0.82}\text{Nd}_{0.19}\text{Zr}_{1.05}\text{Ti}_{1.77}\text{Al}_{0.17}\text{O}_7$ à partir d'un verre parent contenant 6 %mass en Nd_2O_3 [10]. Cependant, le coefficient de partage des simulants d'actinides mineurs entre le verre et la phase cristalline reste faible. Quelques études sur des verres dévitrifiés contenant la phase powellite (CaMoO_4) ont récemment été réalisées [6, 11, 16–18]. Cette phase permet d'accueillir de grandes quantités de molybdène tout en incorporant des éléments trivalents comme les terres rares. Ce type de vitrocéramique fait l'objet de ce travail et sera décrit en détail dans les paragraphes suivants.

Différents types de verres et de céramiques ont été étudiés dans le cadre du confinement de déchets nucléaires et quelques matrices vitrocéramiques également. À notre connaissance, peu d'études ont été réalisées sur des matrices vitrocéramiques obtenues par traitement thermique et capables d'incorporer une grande quantité d'oxyde de molybdène dans la phase CaMoO_4 . Dans le paragraphe suivant, nous allons décrire l'influence de l'ajout de terres rares et de molybdène dans les verres aluminoborosilicatés.

1.2 Verres aluminoborosilicatés et vitrocéramiques riches en molybdène et en terres rares

Des verres ont été fabriqués par l'homme pendant des millénaires et existent dans la nature depuis des millions d'années. Leurs utilisations sont multiples et variées mais les relations entre leurs compositions, leurs structures et leurs propriétés restent encore mal comprises. Cette partie est dédiée à la description structurale des verres étudiés dans ce travail de thèse. L'accent est mis sur le rôle structural des oxydes de molybdène et de terres rares ainsi que sur leur influence sur la cristallisation.

1.2.A Structure des verres aluminoborosilicatés

Contrairement aux cristaux, les matériaux amorphes, tels que le verre, ne possèdent pas de périodicité à moyenne et grande distance, c'est à dire au-delà de 10 Å. Le verre possède une transition vitreuse au cours de laquelle ses propriétés thermodynamiques passent de valeurs de type liquide à des valeurs de type solide. Une des grandeurs utilisée pour caractériser la transition vitreuse est la viscosité.

De nombreuses variétés de verres existent (verres d'oxydes, d'halogénures, de chalcogénures, métalliques, organiques, ...). Nous détaillerons, dans ce qui suit, les modèles structuraux de verres simples d'oxydes et les caractéristiques des constituants des verres étudiés dans ce travail.

1.2.A.1 Verres de silice

La silice constitue le composant principal de la plupart des verres d'oxydes commerciaux. Un des premiers modèles structuraux, basé sur des considérations cristallochimiques, est celui de Zachariasen (1932) [19]. Le fait que les différences d'énergie et de propriétés mécaniques entre un verre et un cristal de même composition soient

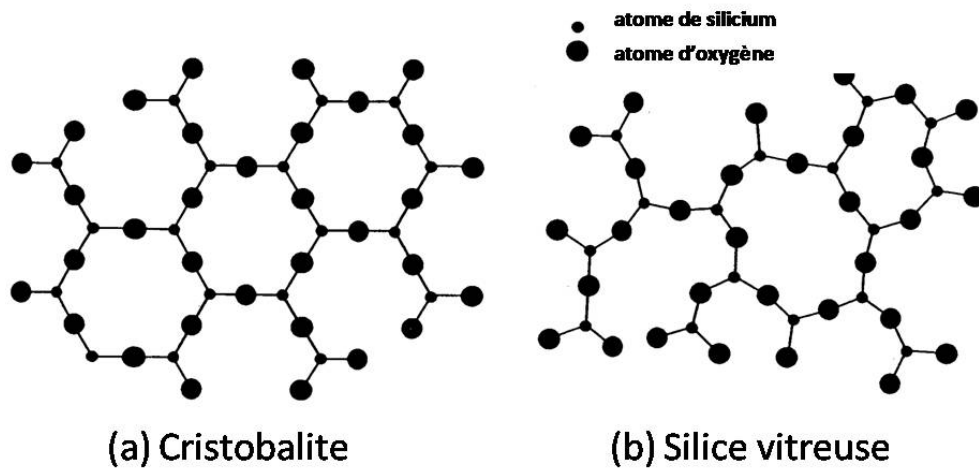


FIGURE 1.6 – (a) Structure de la phase cristalline cristobalite (SiO_2). (b) Représentation de la silice vitreuse selon Zachariasen [19]. Dans ces représentations 2D, le quatrième atome d'oxygène des tétraèdres SiO_4 ne figure pas.

souvent très faibles laisse penser qu'il doit exister dans le verre des systèmes de liaisons ou des motifs structuraux similaires à ceux du cristal. Par exemple, dans le cas du verre de silice, le silicium adopte une coordinence tétraédrique et le réseau est formé de tétraèdres répartis aléatoirement dans le réseau tridimensionnel reliés par les atomes d'oxygène (cf. fig. 1.6). Les tétraèdres SiO_4 sont reliés par leurs sommets afin de minimiser l'énergie de répulsion coulombienne, les atomes d'oxygène sont alors appelés oxygènes pontants (BO, Bridging Oxygen). Les atomes de silicium, reliés entre eux, forment des anneaux dont la taille varie. Cette structure confère au réseau vitreux une très forte rigidité et impose une température d'élaboration élevée (environ 2000°C). Les difficultés d'élaboration de la silice pure limitent ses champs d'applications (fibres optiques, pièces d'optique...) ³. C'est pourquoi, de nombreux autres composants sont ajoutés pour diminuer la viscosité et la température d'élaboration. Le rôle de ces éléments est détaillé dans les paragraphes suivants.

1.2.A.2 Rôle des oxydes Na_2O et CaO dans les verres silicatés

Les ions Ca^{2+} et Na^+ sont couramment employés dans l'industrie verrière. Ils ont un rôle fluidifiant et la faible température de fusion de Na_2O en fait un fondant efficace qui permet de diminuer de façon significative la température de liquidus du mélange d'oxydes. L'effet réticulant des cations Ca^{2+} permet d'augmenter la durabilité chimique des verres par rapport aux cations Na^+ .

Notion de force de champ

Des règles semi-empiriques ont été proposées afin de relier l'aptitude à la vitrification à la nature des liaisons inter atomiques mises en jeu.

3. D'autres techniques, plus faciles à mettre en œuvre, ont été développées au XX^{me} siècle, les procédés sol-gel. Ces procédés se font par voie liquide à basse température (moins de 150°C) et permettent de garantir une grande pureté chimique.

L'approche qui a eu le plus de succès est celle de Dietzel [20]. Ce modèle fait intervenir la charge et la taille des différents cations pour estimer la polarisation de la liaison qui est liée à la capacité à déformer le nuage électronique de l'oxygène (dans le cas des verres d'oxydes). La force de champ exercée par un cation de valence Z^+ sur l'ion oxygène se trouvant à une distance a est donnée par :

$$F = \frac{2Z^+e^2}{4\pi\epsilon a^2} \propto \frac{Z^+}{a^2}$$

Le critère de Dietzel indique que les cations modificateurs, comme K^+ , Na^+ ou Ca^{2+} , sont caractérisés par une faible force de champ comprise entre 0.1 et 0.4 Å⁻². Les cations formateurs sont quant à eux caractérisés par une forte force de champ comprise entre 1.4 et 2 Å⁻², ce qui est le cas de Si^{4+} , B^{3+} ou Ge^{4+} . Les cations intermédiaires, comme Al^{3+} , Mn^{2+} ou Mg^{2+} ont un rôle plus difficile à prévoir car il varie en fonction de la coordinence. Seuls les cations formateurs de réseaux permettent d'obtenir un réseau vitreux, il n'est pas possible de former des verres contenant seulement des ions modificateurs ou intermédiaires. Les cations contribuant à la dépolymérisation du réseau sont donc appelés *modificateurs de réseau* par opposition aux cations *formateurs de réseau* qui participent à l'ossature du réseau vitreux.

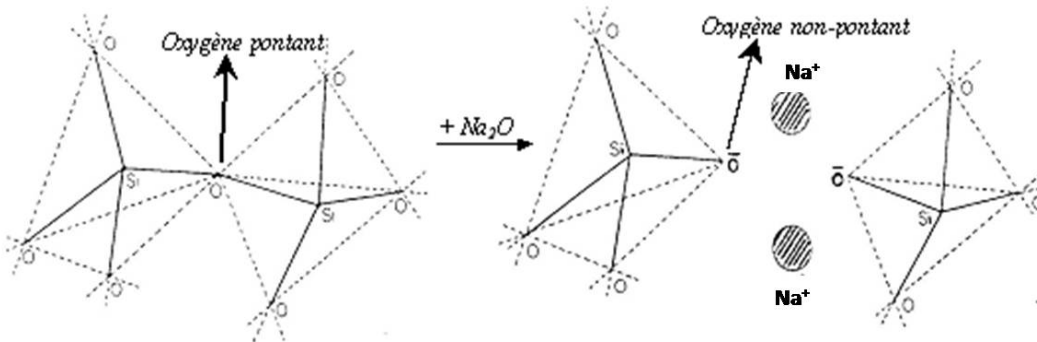


FIGURE 1.7 – Création d'oxygènes non pontants par introduction d'un alcalin dans un verre de silice [21]

Pour caractériser des verres multi composants de type $SiO_2 - R_2O$ (R alcalin), Zachariasen propose le modèle aléatoire continu ("Random Network Theory") [19] (cf. fig.1.8, (a)). L'introduction d'un gros cation faiblement chargé comme Na^+ , entraîne la rupture de liaisons Si-O-Si dites pontantes et donc la formation d'oxygènes non pontants (NBO, Non Bridging Oxygen)(cf. Fig 1.7). L'apparition des NBOs va de pair avec l'apparition des espèces silicatées Q^n où n est le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome de silicium; par exemple, une unité Q^3 correspond à un tétraèdre engagé dans trois liaisons pontantes. Dans ce modèle, Zachariasen et Warren proposent une répartition des modificateurs de réseaux aléatoire comme illustré sur la figure 1.8, (a) .

Plus tard, des modifications et de nouveaux modèles caractérisent plus précisément le rôle des modificateurs. Par exemple, ce modèle fut modifié en 1981 par G. Greaves [22, 23], qui étudia des verres $SiO_2 - Na_2O$ par Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS). La principale caractéristique de ce modèle aléatoire

modifié ("Modified Random Network Theory") est l'existence de chemins ou de canaux de percolation formés par les cations modificateurs (cf. fig.1.8, (b)).

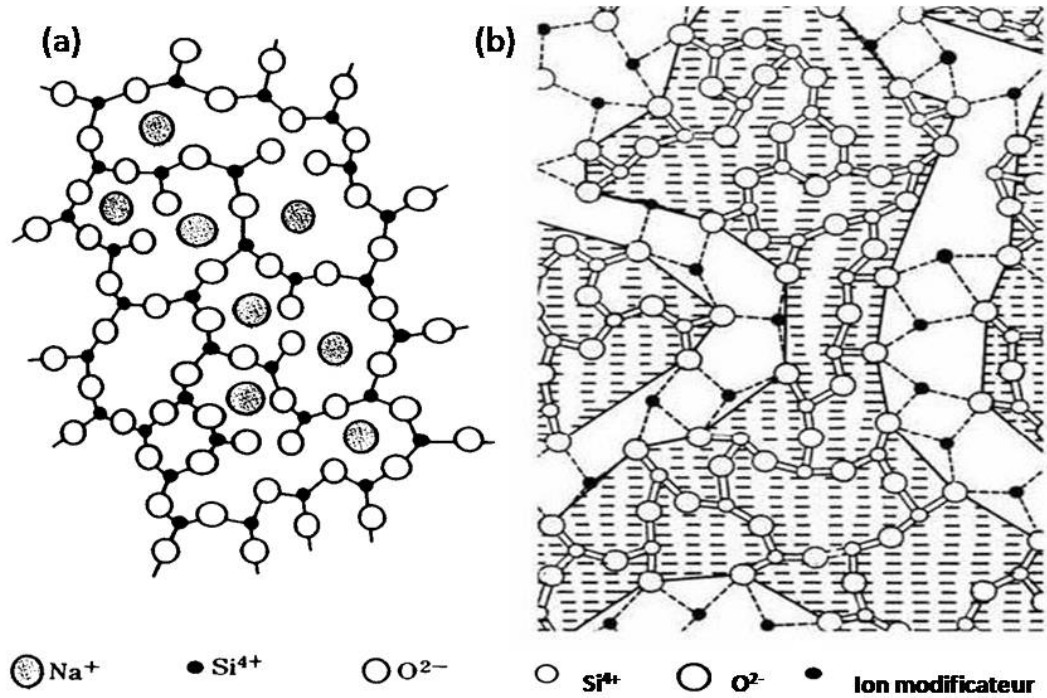


FIGURE 1.8 – (a) Insertion d'ions modificateurs selon le modèle aléatoire continu de Zachariasen et Warren [19, 24]. (b) Insertion d'ions modificateurs d'après le modèle aléatoire modifié de Greaves [23].

1.2.A.3 Rôle de l'oxyde B₂O₃ dans les verres silicatés

B³⁺ est un cation formateur de réseau. Contrairement aux silicates, les verres de borates ont relativement peu d'applications du fait de leur faible durabilité chimique. Cependant, les verres du système ternaire SiO₂ - B₂O₃ - Na₂O ont un grand intérêt commercial du fait de leur grande résistance aux chocs thermiques (verres Pyrex par exemple). Le bore est également un élément formateur important dans les verres nucléaires en général et donc dans ce travail.

Plusieurs auteurs, Y.Yun [25], W. Dell [26] et P. Bray [25, 26], ont largement contribué à la description de modèles de verres contenant du bore grâce à des études de verres borosilicatés (Na₂O - B₂O₃ - SiO₂) par Résonance Magnétique Nucléaire du ¹¹B (RMN). Les cations B³⁺ peuvent s'insérer dans le réseau vitreux avec deux coordinences différentes. On trouve des unités BO₄⁻, entourées d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène et des unités BO₃ entourées de trois atomes d'oxygène. Ces unités comportent un ou plusieurs atomes non pontants et peuvent s'associer pour former des cycles complexes comme les anneaux de diborate, métaborate ou reedmegnerite dont les structures sont illustrées sur la figure 1.9. Les unités BO₄⁻ sont compensées par la présence d'un cation alcalin ou alcalino-terreux.

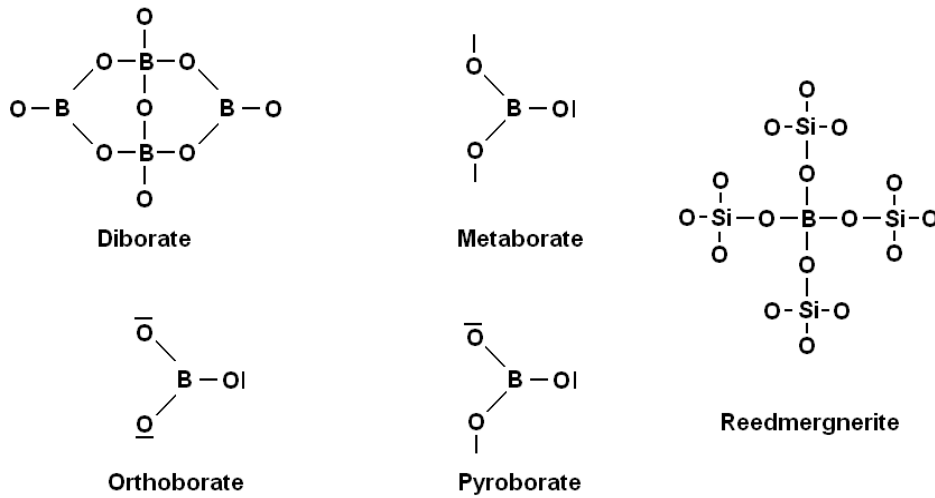


FIGURE 1.9 – Exemples d’unités structurales dans les verres borosilicatés

Dans leurs modèles, Y.Yun, W.Dell et P.Bray montrent que la proportion d’unités BO_3 , BO_4^- et de NBOs dépend de la quantité d’alcalins. Les deux paramètres, sans dimension, définis ci-dessous suffisent à décrire la structure du verre dans le cadre de ce modèle.

$$K = \frac{[\text{SiO}_2]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}; R = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}$$

Plusieurs règles sont alors énoncées en fonction des valeurs de R et K (valables pour $K \leq 8$) .

- Si $R < 0.5$, le réseau vitreux est composé d’une phase riche en silicium et d’une autre phase riche en bore et en sodium. Tous les cations Na^+ sont utilisés pour compenser en charge des unités BO_4^- . Ces deux réseaux relativement disjoints peuvent conduire à la démixtion.
- Si $R = 0.5$, le réseau riche en bore et en alcalins est essentiellement constitué de groupements diborates (cf. fig.1.9).
- Si $0.5 < R < 0.5 + K/16$, l’ajout de Na^+ entraine la formation d’unités BO_4^- qui s’insèrent dans le réseau silicaté sous forme de groupes reedmergnerite (cf. fig. 1.9).
- Si $0.5 + K/16 < R < 0.5 + K/4$, l’ajout de Na^+ ne modifie plus la concentration en unités BO_4^- . Les alcalins forment des NBOs au voisinage des tétraèdres SiO_4 des groupes reedmergnerite.
- Si $0.5 + K/4 < R < 2 + K$, l’ajout de Na_2O détruit, dans un premier temps les groupes reedmergnerite et entraine la formation de tétraèdres SiO_4 de type Q^2 et des unités pyroborates (cf. fig. 1.9). Pour $R = 2 + K$, le verre est très dépolymérisé et est constitué d’unités BO_3 avec des NBOs et des unités Q^2 .

Ce modèle permet de prédire la structure des verres borosilicatés à partir de leurs compositions chimiques. En revanche, il ne s’applique pas directement en présence d’aluminium (cf. § suivant).

1.2.A.4 L'alumine (Al_2O_3) dans les verres borosilicatés

Al^{3+} n'est pas un cation formateur mais intermédiaire. Par exemple, dans la silice pure les cations Al^{3+} ne sont pas connectés au réseau silicaté et se comportent comme des modificateurs de réseau. En revanche, ils se comportent comme des cations formateurs dans les verres sodocalciques. En effet, ils se trouvent majoritairement sous forme tétraédrique, AlO_4^- , lié aux tétraèdres de silice et compensé par des alcalins ou des alcalino-terreux.

Plusieurs auteurs ont étudié le rôle de l'aluminium dans les verres aluminoborosilicatés par différentes techniques comme la résonance magnétique nucléaire à l'angle magique (RMN-MAS) de ^{27}Al ou la dynamique moléculaire [27–29]. Leurs études montrent qu'il y a dans les verres $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ une compétition entre les cations B^{3+} et Al^{3+} pour consommer les alcalins en tant que compensateurs de charge. L. Cormier [28] et G. EL-Damrawi [29] montrent que les cations Al^{3+} consomment préférentiellement les alcalins disponibles pour former des unités AlO_4^- au détriment de la formation d'unités BO_4^- . A partir de ces résultats, de nouveaux coefficients R' et K' sont définis par L. Du et al. [27]. Ainsi, peuvent être appliquées les règles énoncées par Y. Yun, W. Dell et P. Bray décrites dans le paragraphe précédent avec :

$$K' = \frac{[\text{SiO}_2]}{[\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3]}; R' = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3]}$$

Lorsque plusieurs compensateurs de charge sont présents, certains ont tendance à compenser en priorité les unités AlO_4^- . Par exemple, Lee et al. [30] montrent, par des mesure de RMN-MAS de ^{17}O dans des verres CNAS ($\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), que les cations Ca^{2+} ont tendance à avoir un rôle de modificateur de réseau, alors que les cations Na^+ compensent en priorité les unités AlO_4^- . L. Cormier et al. [28] arrivent aux mêmes conclusions par des expériences d'EXAFS.

1.2.B Le molybdène dans les verres, séparation de phase et cristallisation

Le molybdène est un métal largement utilisé en aciérie, il a également été utilisé dans les combustibles UMo (Uranium Molybdène) des réacteurs graphite-gaz dans les années 1970. C'est aussi un produit de fission non radioactif (isotopes ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , ^{100}Mo) parmi les plus abondants dans les réactions de fission en réacteur.

Les études concernant la séparation de phase et les phénomènes de cristallisation dans des verres riches en molybdène sont donc nécessaires dans le cadre du développement de matrices futures à haut taux de charge, dites HTC et pour la vitrification de solutions de déchets riches en molybdène. En effet, de forts taux de charge en actinides mineurs et produits de fission pourraient entraîner la cristallisation de phases molybdates lors du refroidissement des colis de verre. En conséquence, plusieurs études de matrices de confinement contenant du molybdène [5, 6, 17, 31] ont été réalisées en collaboration avec le CEA.

1.2.B.1 Etat d'oxydation, force de champ et coordinence du molybdène dans les verres

Dans les verres aluminoborosilicatés, le molybdène peut exister sous différents états d'oxydation. Lorsque les verres sont synthétisés sous atmosphère neutre ou oxydante, le molybdène se trouve essentiellement sous forme Mo^{6+} [32–35]. D'autres états d'oxydation peuvent être observés lors de synthèses de verres d'oxydes sous atmosphère réductrice et la présence de Mo métallique est possible sous atmosphère très fortement réductrice [36]. L'ion Mo^{6+} , cation à force de champ élevée (de l'ordre de 1.92 \AA^{-2}), est connu pour sa faible solubilité (environ 1 %mol) dans les verres silicatés et borosilicatés [5, 6, 34, 37]. Suivant sa concentration, il peut conduire à des phénomènes de séparation de phase verre-verre et de cristallisation au cours du refroidissement de la fonte [33]. D'un point de vue spectroscopique, le Mo^{6+} ($4d^0$) est diamagnétique donc non détectable par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE). Il est également inactif optiquement (absence de transition d-d). En revanche, les espèces Mo^{5+} et Mo^{3+} sont détectables par RPE et spectroscopies optiques [38].

En raison de sa grande force de champ, le cation Mo^{6+} exerce une forte influence sur les ions oxygènes et peut facilement se séparer du réseau vitreux sous forme d'entités MoO_4^{2-} en se combinant avec des alcalins ou des alcalino-terreux pour former des phases cristallines de type molybdates [39–41] (cf. § suivants).

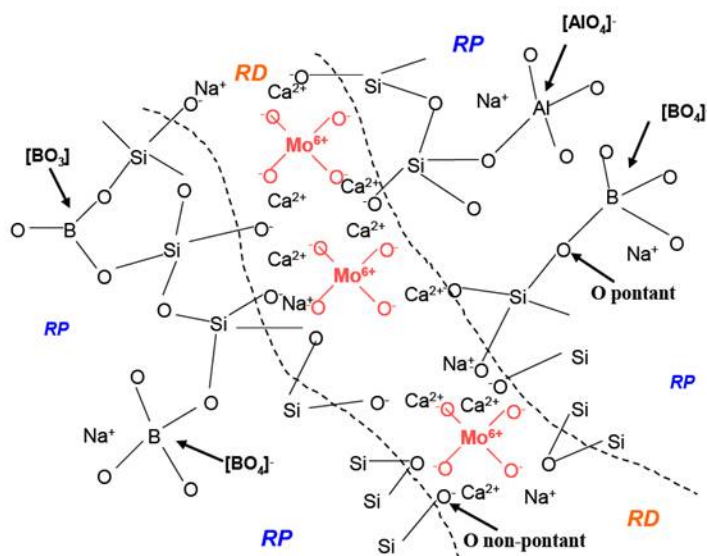


FIGURE 1.10 – Schéma de répartition des entités MoO_4^{2-} dans un verre aluminoborosilicaté. Mo^{6+} est présent dans des régions dépolymérisées (RD) riches en compensateurs de charges alcalins Na^+ ou alcalino-terreux Ca^{2+} . Dans les régions polymérisées (RP) sont représentés des tétraèdres SiO_4 , BO_4^- compensés en charge et des entités BO_3 [42].

Des études par X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) et EXAFS au seuil K du molybdène ont montré que les cations Mo^{6+} se trouvent sous forme de tétraèdres MoO_4^{2-} présents dans des zones dépolymérisées du réseau vitreux (zones délimitées par des NBOs) [36, 43]. Ceci est déduit de considérations de valence des liaisons autour de Mo^{6+} . Par exemple, l'hypothèse de l'existence de liaisons Mo-O-Si entrainerait une survalence

de l'oxygène [42]. Une illustration de ce schéma structural est donnée sur la figure 1.10.

Il est intéressant de remarquer que les entités MoO_4^{2-} sont également présentes dans les phases cristallines molybdates Na_2MoO_4 et CaMoO_4 . L'environnement similaire du molybdène dans le verre et dans ces phases cristallines pourrait expliquer sa faible solubilité dans les verres [36, 44].

1.2.B.2 Séparation de phase liée au molybdène dans les verres nucléaires

Comme nous l'avons vu précédemment, l'oxyde de molybdène est peu soluble dans les verres aluminoborosilicatés. À des teneurs élevées, il peut entraîner des phénomènes de séparation de phase liquide-liquide lors du refroidissement de la fonte verrière. Cette séparation de phase est très souvent accompagnée par la cristallisation de phases molybdates, telles que CaMoO_4 ou Na_2MoO_4 . Ces deux phases cristallines possèdent des propriétés physico-chimique très différentes, et la cristallisation de la phase Na_2MoO_4 dans les verres nucléaires est rédhibitoire. En effet, cette phase est fortement hydrosoluble alors que la powellite CaMoO_4 présente une bonne résistance à la dissolution dans l'eau (0.005 à 0.07 %massiques dans l'eau à 25°C [45]). Bien que la powellite ait une bonne durabilité chimique et une bonne résistance à l'irradiation, il est primordial de contrôler sa cristallisation afin de conférer de bonnes propriétés mécaniques au colis de verre [17]. En effet, des fissures peuvent apparaître lors de la formation des cristaux [6, 46] et les vitrocéramiques présentent de meilleures propriétés mécaniques lorsque les cristaux sont petits et bien répartis en volume.

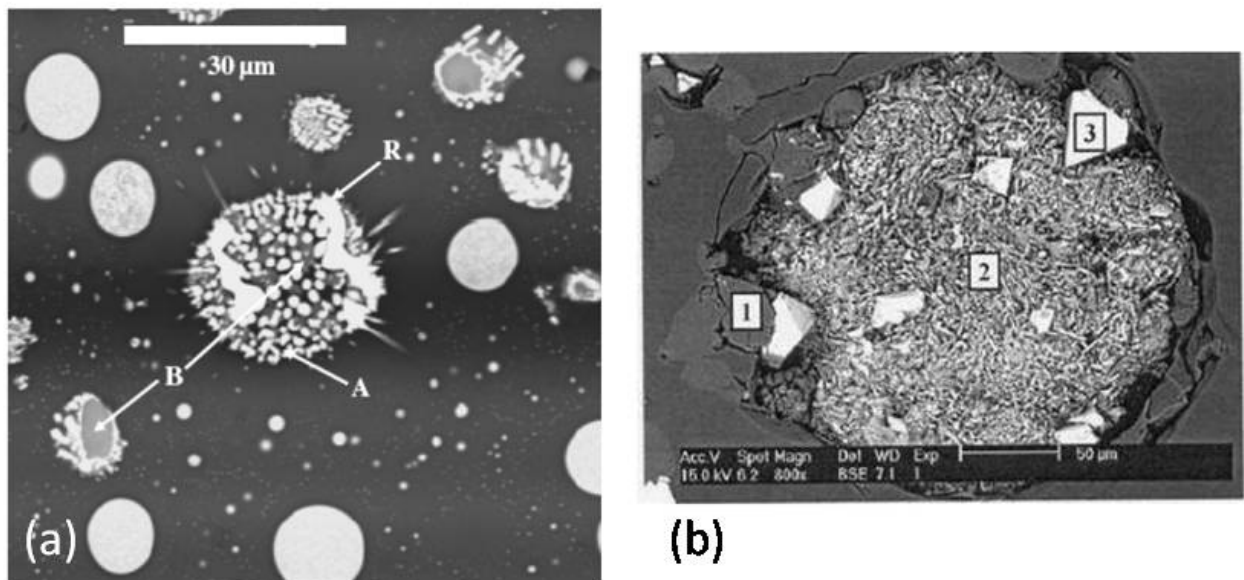


FIGURE 1.11 – (a) Cliché MEB de la matrice vitrocristalline inactive envisagée pour la vitrification des solutions UMo. La phase sombre correspond à la matrice vitreuse appauvrie en éléments Mo, P et Ca. A : phase riche en Mo et Ca, B : phase riche en P, Ca et R : phase riche en Rh [47]. (b) Cliché MEB d'un verre UMo simplifié contenant 5.5 %mol en MoO_3 refroidi à 20°C/h. 1 : NaCaPO_4 , 2 : Na_2MoO_4 et 3 : CaMoO_4 . [40].

Des études sur des verres nucléaires de type R7T7, contenant 3 % massiques en MoO_3 , ont mis en évidence

l'apparition d'une séparation de phase macroscopique lors de la coulée [48]. Cette phase, essentiellement de surface, est enrichie en molybdène, alcalins et alcalino-terreux. Dans le cas du verre de type R7T7 actif, cette phase peut comporter des radioéléments comme le ^{137}Cs ce qui est rédhibitoire dans le contexte du stockage de déchets [49]. C'est pourquoi le CEA a mis au point un verre, appelé UMo, afin de vitrifier les déchets issus du retraitement des combustibles riches en molybdène et en phosphore. Ce verre est en fait une vitrocéramique constituée de phases séparées riches en powellite CaMoO_4 comme illustré sur la figure 1.11, (a) (la phase Na_2MoO_4 n'est pas formée dans le verre complet) [5, 40]. Lors de l'étude d'un verre UMo simplifié [40], C. Cousi a mis en évidence un phénomène de séparation de phase microscopique et macroscopique (pour $[\text{MoO}_3] \geq 5.5 \text{ \%mol}$). Des cristaux de powellite apparaissent dans les phases séparées comme illustré sur la figure 1.11, (b).

Plusieurs autres études ont été menées sur la séparation de phase à l'échelle microscopique sur des verres nucléaires simplifiés dans le but de comprendre les mécanismes aboutissant à la séparation de phase due à une forte teneur en MoO_3 . Dans un verre aluminoborosilicaté riche en molybdène, phosphore et zirconium, Schuller et al. [50] montrent que la séparation de phase liquide-liquide a lieu entre 1200 et 1150°C lors du refroidissement. Une étude plus récente sur des verres similaires, réalisée par les mêmes auteurs, permet d'obtenir plus de détails sur les phénomènes de cristallisation par des mesures de viscosimétrie et d'imagerie [51]. Le mécanisme proposé est le suivant : la fonte est homogène jusqu'à 1200°C, puis une séparation de phase liquide-liquide apparaît vers 1150°C. Les phases séparées sont enrichies en molybdène, phosphore et calcium. La cristallisation de la phase CaMoO_4 a lieu en dessous de 1100°C dans les phases séparées. Dans ces verres, la phase ZrSiO_4 cristallise également dans la phase résiduelle.

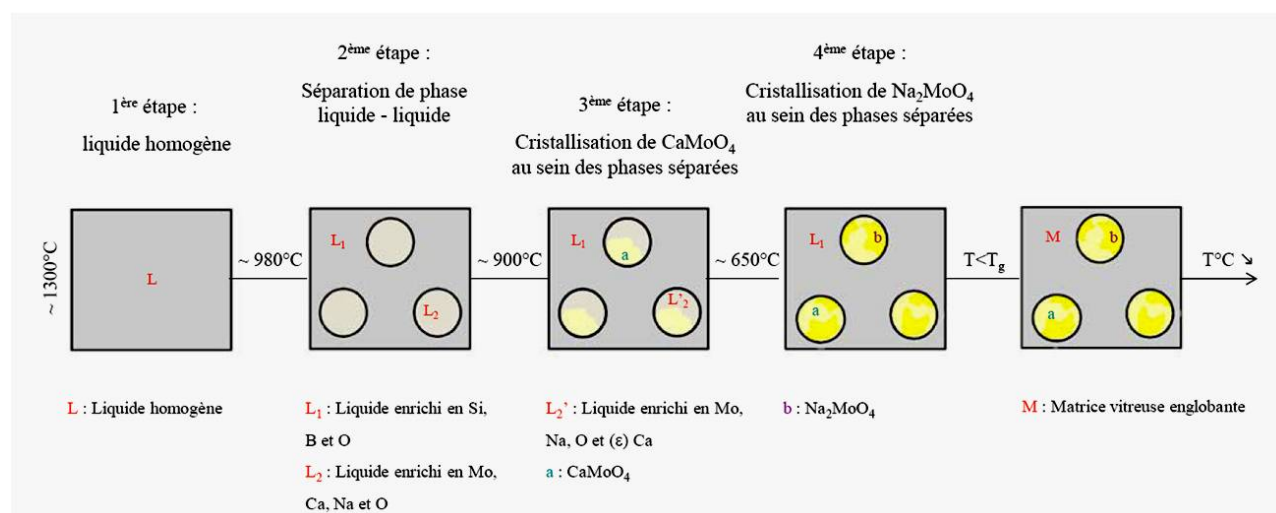


FIGURE 1.12 – Schéma synthétique de la séparation de phase et de la cristallisation de molybdates au cours du refroidissement de la fonte d'un verre dans le système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MoO}_3$ [5].

Un mécanisme très similaire a été proposé par M. Magnin dans ses travaux de thèse [5], pour un verre du

système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MoO}_3$, proche de celui étudié dans ce travail. L'étude par viscosimétrie a permis de proposer le mécanisme de séparation de phase et de cristallisation illustré sur la figure 1.12.

Quelques études sur l'effet de la composition de la matrice vitreuse sur la séparation de phase et la cristallisation ont été menées [5, 6, 47, 52]. Ces études montrent que la teneur en bore et le ratio $[\text{CaO}]/([\text{CaO}]+[\text{Na}_2\text{O}])$ ont un impact important sur la séparation de phase et sur la cristallisation des phases molybdates dans un verre aluminoborosilicaté. En effet, dans le système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MoO}_3$ contenant 2.5 %mol de MoO_3 , l'ajout de bore à une teneur de 20 %mol permet d'éviter la cristallisation de la phase Na_2MoO_4 tout en favorisant la cristallisation de la phase CaMoO_4 . Le même phénomène est observé lorsque le rapport $[\text{CaO}]/([\text{CaO}]+[\text{Na}_2\text{O}])$ passe de 0 à 0.5.

1.2.B.3 Cristallisation de phases molybdates par traitement thermique

Quelques études [17, 31, 41, 46] s'intéressent aux phénomènes de nucléation/croissance de la powellite dans les verres nucléaires simplifiés par différents traitements thermiques.

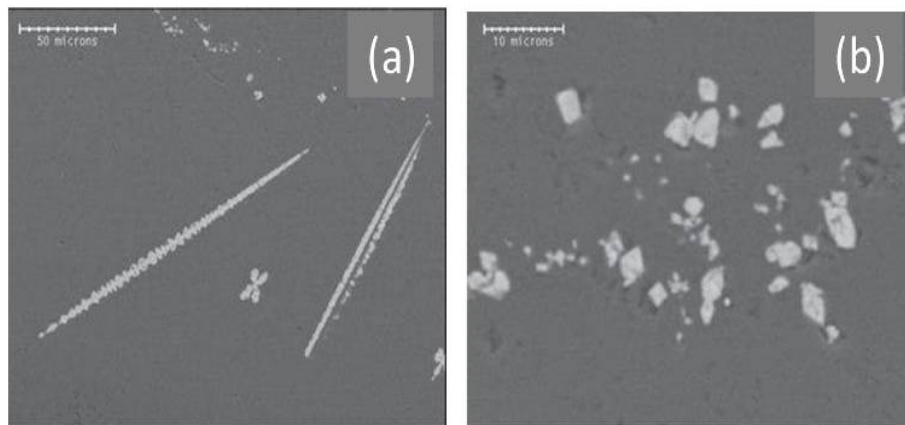


FIGURE 1.13 – Morphologies de cristaux de powellite observés par MEB dans une vitrocéramique obtenue par traitement thermique de 150 heures à 800°C d'un verre aluminoborosilicaté (de type R7T7 simplifié) contenant 1.1 %mol de MoO_3 [17]. Les deux morphologies sous forme de dendrites et de bipyramides sont présentes.

La morphologie de la powellite obtenue par traitement thermique (ou par refroidissement lent dans certains cas) se présente sous deux formes, soit des cristaux dendritiques de section cruciforme, soit des bipyramides à base carrée comme illustré sur la figure 1.13. Certains auteurs ont relié la morphologie des cristaux de powellite à la température du traitement thermique. Il semble que la morphologie dendritique à section cruciforme soit reportée pour la première fois en 1992 dans un verre nucléaire simplifié [46]. Dans ces travaux, la powellite cristallise à partir de 577°C sous forme dendritique, puis de 777°C à 847°C sous forme de bipyramides. Le même constat est fait par X. Orlhac, lors de l'étude de la stabilité thermique de verres de type R7T7 contenant environ 1 %mol en MoO_3 [16]. La forme dendritique est observée pour des traitements thermiques entre 630 et 810°C alors que des bipyramides sont observées à partir de 810°C et jusqu'à 880°C . De plus, avec l'augmentation

de la durée de traitement à 810°C les bipyramides s'érodent et deviennent des croix à quatre branches. Aucune différence de composition chimique n'a pu être mise en évidence entre les deux types de cristaux.

Lors du refroidissement à 1°C/min de verres du système SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - CaO - MoO_3 , des cristaux de powellite de morphologie dendritique ont été observés pour certaines compositions [47]. Il semblerait donc que la morphologie des cristaux de powellite ne dépende pas seulement de la température de traitement mais également de la composition de la matrice vitreuse.

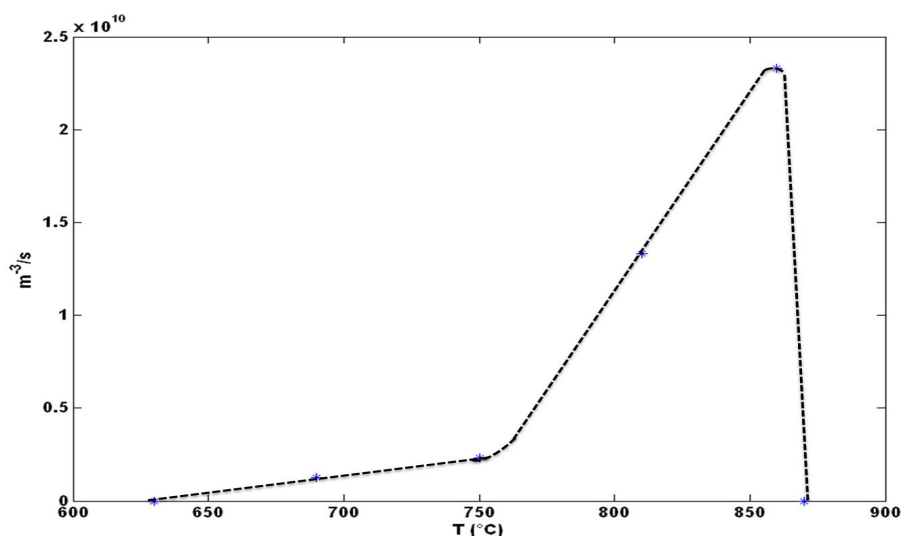


FIGURE 1.14 – Courbe de nucléation de la powellite CaMoO_4 d'après [31]. Cette courbe correspond à la somme des courbes de nucléation des deux morphologies de cristaux de powellite et la ligne pointillée n'est qu'un guide.

X. Orlhac a établi la courbe de nucléation de la powellite dans un verre aluminoborosilicaté de type R7T7 (cf. fig. 1.14) [31]. D'après cette étude, le maximum de nucléation se situe vers 850°C. Dans ce travail, nous avons choisi une température de nucléation de 820°C, car elle correspond à une température moyenne par rapport aux températures reportées dans la littérature⁴. Les études sur la cinétique de croissance des cristaux de powellite sont peu nombreuses. D'après les travaux de X. Orlhac, la température de croissance optimale pour les cristaux de powellite, sous forme de bipyramides, se situe autour de 840°C [31].

1.2.B.4 Structure de la phase CaMoO_4

Dans les verres étudiés ici, deux phases molybdates cristallisées sont susceptibles de se former : la powellite CaMoO_4 , de structure scheelite et la phase Na_2MoO_4 . Lors de la cristallisation, ces phases peuvent incorporer des actinides et du césium [33]. La durabilité chimique de celles-ci est donc un paramètre important dans le cadre du confinement des déchets nucléaires. La phase powellite a une bien meilleure durabilité chimique que la phase Na_2MoO_4 . En effet, la solubilité de CaMoO_4 est comprise entre 0.005 et 0.07 %mass dans l'eau à 25°C

4. Des travaux récents sur une matrice aluminoborosilicaté dérivé du verre HTC situent le maximum de nucléation de la phase powellite autour de 750°C [6].

contre environ 1000 fois plus pour Na_2MoO_4 [5]. Le but de notre étude est donc de synthétiser et d'étudier sous irradiation électronique une vitrocéramique modèle biphasée contenant la phase CaMoO_4 . Nous allons donc détailler la structure de la powellite.

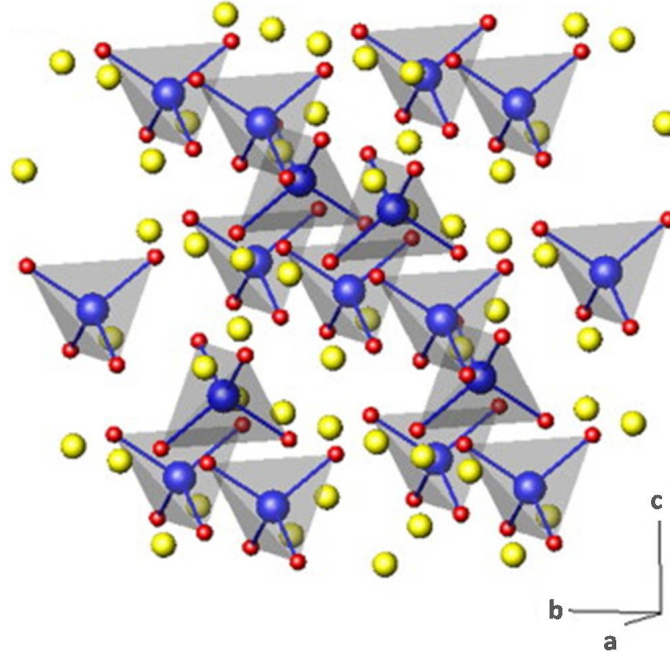


FIGURE 1.15 – Structure de la phase CaMoO_4 . Sphères bleues : Mo^{6+} , sphères jaunes : Ca^{2+} et sphères rouges : O^{2-} [5].

La powellite CaMoO_4 a une structure tétragonale ($a_1 = a_2 \neq c$) de type scheelite (CaWO_4) [53]. Elle appartient au groupe d'espace $I4_{1/a}$ et les paramètres de maille ont pour valeur $a = 5.224 \text{ \AA}$ et $c = 11.43 \text{ \AA}$ à température ambiante [53, 54]. Le molybdène est présent sous forme d'entités MoO_4^{2-} . Dans cette structure, les ions Ca^{2+} sont dans des polyèdres à huit sommets (atomes d'oxygènes) formant des chaînes en zigzag. Les tétraèdres MoO_4^{2-} ne sont pas raccordés entre eux et sont situés entre chaque paire de polyèdres de Ca^{2+} (cf. fig. 1.15). Les tétraèdres MoO_4^{2-} sont distordus, cependant la structure powellite reste stable en température et présente une seule forme allotropique. La température de fusion de la powellite est de l'ordre de 1450°C [5, 17].

1.2.C Les terres rares dans le verre et dans la structure scheelite

1.2.C.1 Les terres rares dans les verres aluminoborosilicatés

De nombreuses terres rares sont utilisées dans les verres pour diverses applications, comme l'optique (lasers ou fibres optiques) [55] ou encore lors d'études de matériaux pour le stockage de déchets nucléaires [3, 4, 56].

Un modèle cristallographique basé sur la théorie modifiée du réseau aléatoire continu [22] a été proposé par Wang et al. [57]. D'après ce modèle, les terres rares engagent essentiellement des liaisons ioniques avec l'oxygène

et leur coordinence dépend du rapport des rayons ioniques de la terre rare et de l'oxygène. Ainsi, les petites terres rares (Er, Tm, Yb) adopteront plutôt une coordinence 6, alors que les terres rares plus grosses (La, Nd, Pr, Eu) adopteront des coordinences entre 7 et 9. De plus, d'après ce modèle la régularité du site de la terre rare serait plus élevée dans les verres dépolymérisés (plus grand nombre de NBOs disponibles) et lorsque la terre rare est petite (plus grande force de champ). Les prédictions de ce modèle sont en accord avec les études expérimentales par fluorescence ou EXAFS.

Plusieurs études expérimentales ont été réalisées sur diverses matrices vitreuses contenant des terres rares. Dans les verres silicatés, les terres rares sont peu solubles et s'agglomèrent généralement sous formes de clusters de type TR - O - TR [12]. Sen et ses collaborateurs ont mis en évidence la formation de clusters Nd-O-Nd par EXAFS dès de très faibles concentrations (300 ppm en masse) [58]. Plusieurs autres études, par d'autres techniques telles que la RPE ou encore la simulation par dynamique moléculaire, ont mis en évidence la tendance d'autres terres rares (Er^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+}) à s'agglomérer dans des verres de silice [59–61]. La faible solubilité des terres rares dans le réseau silicaté peut s'expliquer par leur affinité avec les NBOs. Si l'on suppose que la terre rare trivalente se comporte comme un modificateur de réseau, l'ajout d'une mole de TR_2O_3 génère 6 moles de NBOs. D'autre part, des études par EXAFS [62] ont montré que 6 à 8 atomes d'oxygènes se trouvent dans la première sphère de coordination des ions Nd^{3+} . Ce manque de NBOs pourrait expliquer la faible solubilité des terres rares et leur tendance à s'agglomérer dans les verres de silice pour partager les NBOs.

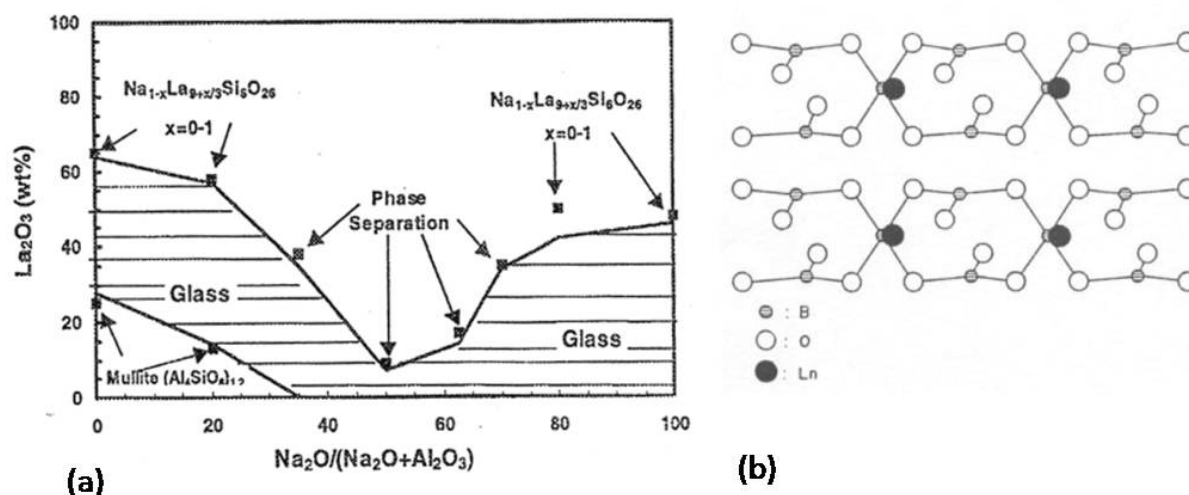


FIGURE 1.16 – (a) Limite de solubilité de La_2O_3 dans des verres aluminoborosilicatés en fonction de leur caractère peralcalin ou peralumineux [63]. (b) Structure d'une chaîne métaborate de terre rare du type 1 BO_4 : 1 TR : 2 BO_3 [64, 65].

Dans les verres silicatés et borosilicatés, la présence de modificateurs de réseaux (Na^+ , Ca^{2+}) [66–68] ou d'ions intermédiaires (Al^{3+}) [58, 69] facilite l'insertion des ions terres rares. En effet, l'ajout de modificateurs augmente la quantité de NBOs disponibles et l'ajout d' Al_2O_3 permet la compensation en charge des unités AlO_4^- .

par les ions TR^{3+} . L'étude de l'insertion de terres rares dans des verres aluminoborosilicatés, plus complexes, a principalement été menée par Li et ses collaborateurs [65, 70–72] dans les années 2000. Ils ont étudié des verres dans le système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TR}_2\text{O}_3$ ($\text{TR} = \text{Gd}^{3+}, \text{La}^{3+}$ ou Nd^{3+}), en fonction du caractère peralcalin ($[\text{Na}_2\text{O}]/([\text{Na}_2\text{O}]+[\text{Al}_2\text{O}_3]) \geq 0.5$) ou peralumineux ($[\text{Na}_2\text{O}]/([\text{Na}_2\text{O}]+[\text{Al}_2\text{O}_3]) \leq 0.5$) du verre (cf. fig. 1.16, (a)).

Pour les verres peralcalins, dont font partie les verres étudiés dans ce travail, l'effet de l'ajout d'oxyde de terre rare dépend du rapport $([\text{Na}_2\text{O}]-[\text{Al}_2\text{O}_3])/[\text{B}_2\text{O}_3]$.

- Pour $([\text{Na}_2\text{O}]-[\text{Al}_2\text{O}_3])/[\text{B}_2\text{O}_3] \leq 0.5$, les verres du système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ sont hétérogènes et comportent deux sous réseaux, l'un riche en silicium et l'autre riche en bore et en modificateurs de réseau [25, 26]. L'ajout de terres rares entraîne la formation d'hétérogénéités allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres en fonction de la concentration [65]. Cette séparation de phase est marquée par l'apparition de gouttelettes sphériques enrobées dans une phase continue. Ces gouttelettes sont enrichies en bore et en terre rare alors que la phase continue est enrichie en silicium. La spéciation de la terre rare dans le réseau boraté suggère une compensation des unités BO_4^- plutôt par des ions TR^{3+} que par des ions Na^+ . Les terres rares se trouveraient alors dans une double chaîne de type métaborate constituée d'une succession d'unités (B_3O_6) formées de deux triangles BO_3 et d'un tétraèdre BO_4 (cf. fig. 1.16, (b)). Lorsque cette structure devient trop volumineuse, elle se sépare alors en gouttelettes.
- Pour $([\text{Na}_2\text{O}]-[\text{Al}_2\text{O}_3])/[\text{B}_2\text{O}_3] \geq 0.5$, les verres sont homogènes, mais l'ajout de terres rares se traduit également par l'apparition d'hétérogénéités. Il semblerait que la terre rare s'insère à la fois dans les structures métaborates et dans le réseau riche en silicium. Une fois que tous les atomes de bore participent aux structure métaborates, l'excès de terre rare par rapport au bore s'insère dans le réseau silicaté sous formes de agrégats avant de cristalliser sous forme de silicates de terre rare [71].

Plus récemment, d'autres études portant sur l'insertion et la tendance à cristalliser de terres rares dans des verres nucléaires simplifiés ont été menées [3, 4, 6, 73].

Les travaux d' I. Bardez et A. Quintas [3, 4] portent sur un verre dans le système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{Tr}_2\text{O}_3$ et sa tendance à la cristallisation. L'ajout d'oxyde de néodyme se traduit par une dépolymérisation du réseau vitreux avec une augmentation du rapport d'unités $\text{BO}_3/\text{BO}_4^-$ mise en évidence par RMN-MAS du bore [3]. Dans ce système, la terre rare joue donc un rôle de modificateur de réseau et son environnement varie peu lorsque sa concentration augmente. Dans ces travaux, la présence d'agrégats de type TR-O-TR n'a pas été mise en évidence par les expériences d'EXAFS même avec des concentrations très élevées de 30 %mass en Nd_2O_3 .

Par la suite, Quintas et al. [4, 74] ont montré que l'ion Nd^{3+} s'insère dans des régions dépolymérisées riches en modificateurs de réseau. La première sphère de coordination du néodyme est constituée de 7 à 8 NBOs et la seconde est constituée d'ions alcalins et alcalino-terreux pour compenser l'excès de charge négative lié à la

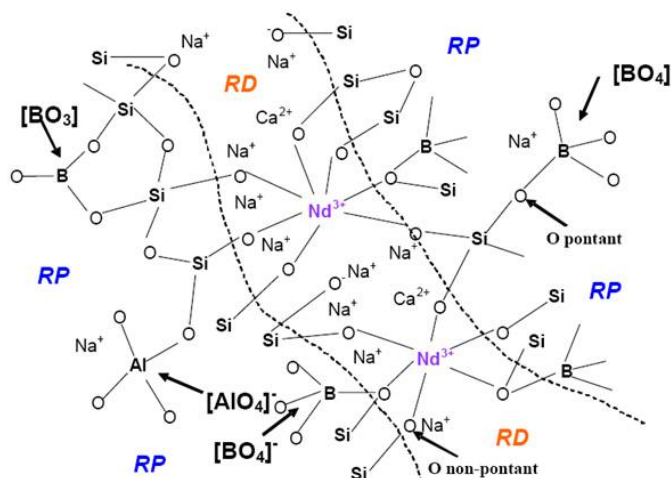


FIGURE 1.17 – Schéma de répartition des ions Nd^{3+} dans un verre aluminoborosilicaté. Le néodyme est présent dans des zones dépolymérisées (RD) riches en compensateurs de charges alcalins Na^+ ou alcalino-terreux Ca^{2+} . Dans les régions polymérisées (RP) sont représentés des tétraèdres SiO_4 , BO_4^- compensés en charge et des entités BO_3 [4, 12, 74].

présence des NBOs. Il a également été montré que les entités AlO_4^- et BO_4^- sont plutôt compensées par des ions Na^+ que par des ions Ca^{2+} . Ce schéma structural est illustré sur la figure 1.17. La tendance à la cristallisation de ce système a également été étudiée. La phase majoritaire est de type apatite de composition générale $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ pour des terres rares trivalentes [4]. Plus récemment, Majérus et al. [75] ont étudié par EXAFS et RMN-MAS du ^{11}B des verres dans le même système à teneur croissante en B_2O_3 . Cette étude montre que la structure du verre dépend du rapport $R' = ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3] - [\text{ZrO}_2]) / [\text{B}_2\text{O}_3]$. Pour $R' < 0.5$, les ions Nd^{3+} sont situés dans un environnement mixte silicaté et boraté, puis après un refroidissement lent ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) une phase de type $\text{Nd}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ cristallise. Pour des teneurs plus élevées en bore ($R' > 0.5$), les ions Nd^{3+} sont situés dans un environnement boraté (sans exclure des voisins Si) et après un refroidissement lent ($1^\circ\text{C}/\text{min}$), les verres présentent une séparation de phase. L'un des réseaux est enrichi en éléments Nd et Ca alors que l'autre réseau est enrichi en élément Si.

Dans ses travaux de thèse, N. Chouard a étudié l'ajout simultané de terres rares et d'oxyde de molybdène dans un verre aluminoborosilicaté dans le système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ [6, 76]. Ces travaux ont mis en évidence une augmentation de la solubilité de MoO_3 par l'ajout d'oxyde de néodyme. Ceci se traduit par une inhibition de la séparation de phase et de la cristallisation de phases molybdates. Une explication à ce phénomène pourrait être liée à une répartition des ions Mo^{6+} et Nd^{3+} dans des zones dépolymérisées du verre riches en ions compensateurs de charge, comme proposé pour les ions Mo^{6+} (cf. fig. 1.10) et Nd^{3+} (cf. fig. 1.17) séparément. Ce schéma structural est illustré sur la figure 1.18.

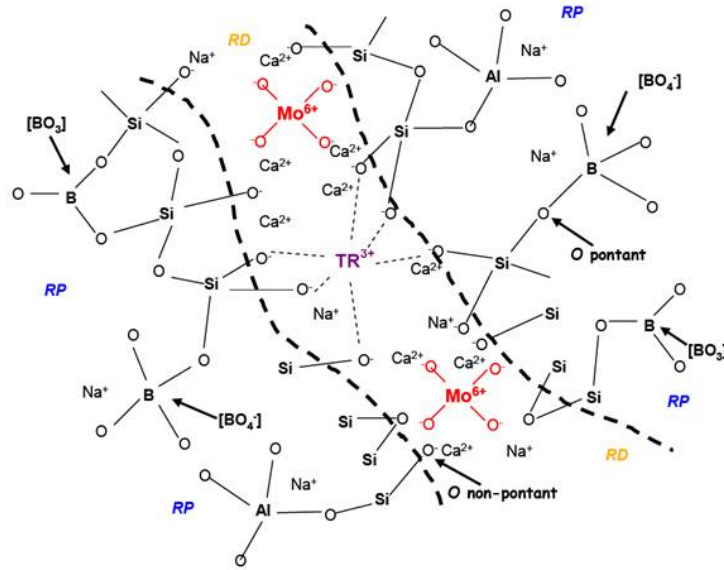


FIGURE 1.18 – Schéma de répartition des entités MoO_4^{2-} et des ions Nd^{3+} dans un verre aluminoborosilicaté. Le molybdène et le néodyme sont présents dans des zones dépolymérisées (RD) riches en compensateurs de charges alcalins Na^+ ou alcalino-terreux Ca^{2+} . Dans les régions polymérisées (RP) sont représentés des tétraèdres SiO_4 , BO_4^- compensés en charge et des entités BO_3 d'après [6, 76].

1.2.C.2 Solutions solides dans la structure scheelite

Les matériaux de structure scheelite, dopés en terres rares, ont largement été étudiés pour leurs applications optiques. Par exemple, de nombreuses études portent sur des cristaux de powellite dopés avec Nd^{3+} , Dy^{3+} pour le développement de cristaux lasers [77, 78]. Dans le domaine des verres nucléaires, plusieurs études montrent que la powellite peut incorporer des terres rares comme le néodyme [40]. D'autres éléments comme le strontium (ou d'autres alcalino-terreux) peuvent former des solutions solides de type $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MoO}_4$. De plus, dans le cas d'insertion d'éléments trivalents comme les terres rares (TR), les alcalins K^+ et Na^+ peuvent servir de compensateurs de charge dans une solution solide du type $\text{Ca}_{2-2x}(\text{TR}, \text{Na})_x(\text{MoO}_4)_2$ [79]. Dans ses travaux de thèse, C. Mendoza [17] a étudié de nombreuses céramiques powellite dopées en terres rares Nd^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} compensées ou non compensées en charge. Le taux d'incorporation sur le site du calcium de la powellite va jusqu'à 24 % molaire.

Plusieurs types de substitution peuvent avoir lieu sur le site du calcium dans la structure de type powellite :

- Substitution de 2 Ca^{2+} par un couple X^{3+} , Y^+ [79, 80].
- Substitution de $(\text{Ca}^{2+}, \text{Mo}^{6+})$ par $(\text{X}^{3+}, \text{Z}^{5+})$ [77].
- Substitution de 3 Ca^{2+} par 2 X^{3+} + lacune [41, 81, 82].

De nombreux auteurs ont étudié des composés de type $\text{R}_{0.5}\text{R}'_{0.5}\text{MoO}_4$:R'', avec R alcalin métallique (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ag^+) et R' et R'' des terres rares trivalentes [45, 79, 80, 82–85]. Ces composés ont des propriétés très intéressantes pour la fabrication de lasers (à fréquence variable et femto secondes) car ils ont une

bonne durée de vie et un coût peu élevé [83]. De plus, la distribution aléatoire des ions R, R' et R'', pour certaines compositions, entraîne un élargissement de la bande d'absorption et une activation de la luminescence des lanthanides [45].

Dans les composés de type $R_{0.5}R'_{0.5}MoO_4$ ou $R_{0.5}R'_{0.5}WO_4$, la distribution des cations R et R' sur les sites octaédriques (occupés par Ca dans $CaMoO_4$) peut être ordonnée ou aléatoire [84]. Kolesov et al. ont proposé, à partir d'une étude par spectroscopie Raman, un critère lié au rapport $r_{ion}(R)/r_{ion}(R')$ et à l'effet de charge, pour départager les deux types de distribution [84]. La transition entre une distribution aléatoire et une distribution ordonnée est repérée par le dédoublement de la raie correspondant au mode d'élongation symétrique $\nu_1(A_g)$ de la structure scheelite (dans la gamme 850 - 1000 cm^{-1}) [79, 84]. La transition a lieu pour $r_{ion}(R)/r_{ion}(R') = 1.3$, plus la différence des rayons ioniques est grande plus la distribution des deux cations est ordonnée. Notons, que cette transition n'est pas franche car des épaulements sont présents pour les faibles valeurs de $r_{ion}(R)/r_{ion}(R')$. Ceci est interprété par les auteurs comme un ordre moins marqué lié à un effet de différence de charge et non à un effet de différence de taille. La structure proposée, liée à l'effet de charge, suppose que les ions R sont entourés par des seconds voisins de type R' et inversement. D'autres auteurs ont étudié des structure avec un rapport $r_{ion}(R)/r_{ion}(R')$ élevé, comme $KNd(MoO_4)_2$ [86]. Ils ont montré, par DRX et MET haute résolution que ce composé a une structure incommensurable avec une structure en couches de $KMoO_4$ et $NdMoO_4$ dans le plan ab.

La structure de la phase powellite permet donc d'insérer des ions trivalents dans les sites octaédriques avec ou sans compensation de charge par un cation alcalin. La distribution des atomes peut être aléatoire ou ordonnée en fonction de la nature des dopants.

1.3 Effets des rayonnements ionisants dans les verres et les vitrocéramiques

L'étude de matériaux pour le confinement et le stockage de déchets radioactifs nécessite l'étude de l'influence de l'irradiation sur leurs propriétés physiques et chimiques.

1.3.A Sources d'irradiations pendant le stockage des déchets

Pendant le stockage des déchets nucléaires, les matrices de confinement sont soumises à l'auto-irradiation par les désintégrations des radioéléments. Deux types de désintégration surviennent, les désintégrations β des produits de fissions, majoritaires pendant les 500 premières années du stockage et les désintégrations α des actinides mineurs, majoritaires à plus long terme (cf. fig. 1.19). Lors d'une désintégration β , il y a production d'un électron énergétique (de 0.1 à 1 MeV), d'un noyau de recul de très faible énergie (quelques eV) et de photons γ . Lors d'une désintégration α , une particule α (noyau d'hélium) est libérée avec une énergie de 5

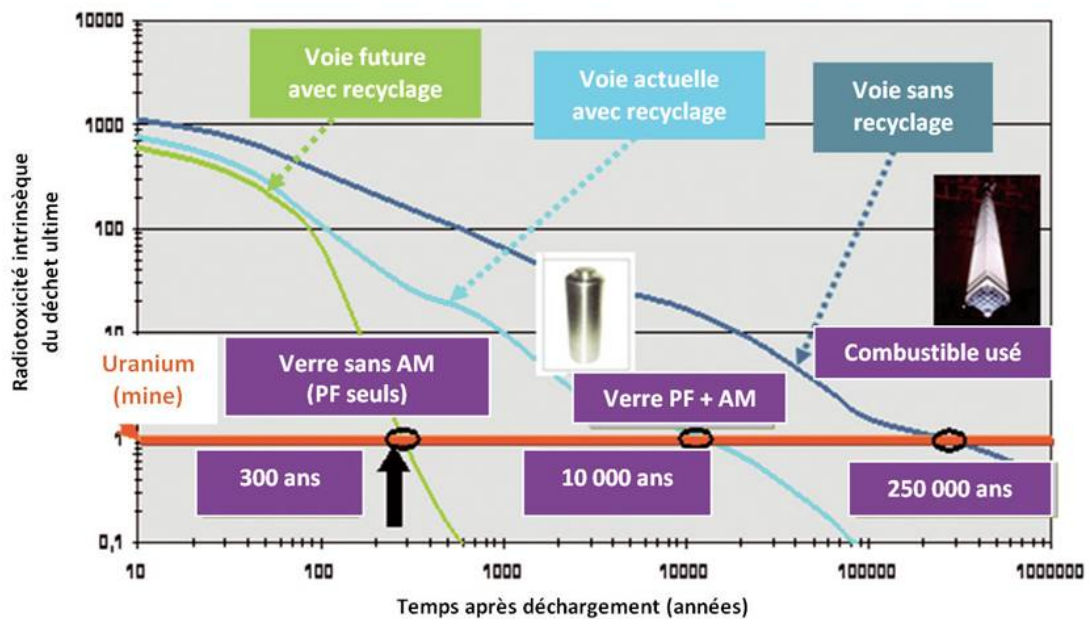


FIGURE 1.19 – Évolution de la radiotoxicité des déchets en fonction de la politique de recyclage, comparée à celle du minerai d'uranium (ligne rouge) utilisé pour fabriquer les combustibles, d'après [87].

Mev environ. Le noyau de recul est lui libéré avec une faible énergie, de l'ordre de 100 keV et ce processus entraîne l'émission de photons γ . Les différentes particules, émises lors des désintégrations, interagissent avec la matière sous forme d'interactions électroniques et balistiques. Les interactions électroniques sont dues à un transfert d'énergie inélastique entre la particule incidente et le cortège électronique des atomes de la cible, alors que les interactions balistiques correspondent à la diffusion élastique entre la particule incidente et les noyaux des atomes de la cible. Ces deux types de désintégrations peuvent entraîner des modifications physiques et chimiques importantes de la matrice de confinement. Les mécanismes d'endommagement sont complexes, ils sont principalement liés à des déplacements atomiques par interaction balistique (création de paires lacune-interstitiel) et à la création de défauts ponctuels (création de paires électron-trou).

Afin d'étudier les effets de l'irradiation dans les matériaux nucléaires, plusieurs techniques sont généralement employées :

- L'étude d'analogues naturels riches en uranium et thorium permettent d'étudier les dommages sous auto-irradiation dans certains minéraux, comme la powellite [17]. Les concentrations en radioéléments et noyaux fils dans les verres naturels sont trop faibles pour l'étude des effets de l'auto-irradiation. En revanche, ces verres sont très largement employés pour l'étude de la durabilité chimique des verres nucléaires [88].
- Pour la simulation des désintégration α , la méthode la plus représentative est le dopage en radioéléments à vie courte (^{238}Pu ou ^{244}Cm). Cette méthode permet d'obtenir une irradiation isotrope dans le volume, et permet d'atteindre des doses cumulées représentatives du stockage à long terme à l'échelle de temps du laboratoire [89–91]. Son inconvénient majeur est lié à l'utilisation d'éléments hautement radioactifs qui

requiert de travailler en laboratoire "chaud".

- Les irradiations externes par des particules chargées (électrons, protons, ions légers et lourds), non chargées (neutrons) et des photons γ sont employées pour simuler les effets des désintégrations α et β [92, 93]. Les irradiations externes aux électrons sont généralement employées pour simuler les ionisations et les excitations électroniques provoquées par les particules β et γ [94]. Elles présentent l'avantage de pouvoir obtenir une irradiation homogène en volume, un verre aluminoborosilicaté peut être irradié de manière homogène sur une épaisseur d'1 mm avec des électrons de 2.5 MeV. Les irradiations par des ions lourds permettent d'obtenir un grand nombre de déplacements atomiques mais sont généralement difficiles à interpréter du fait de la faible épaisseur irradiée (de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de microns en fonction de l'énergie et de la nature de l'ion). Les irradiations par des ions He sont généralement utilisées pour simuler les désintégrations α mais elles ne simulent pas ou peu les effets du noyau de recul. Toutes ces méthodes présentent des avantages (rapidité, faisabilité...) et des inconvénients (irradiation anisotrope, implantation d'ions...). Cependant, la combinaison de plusieurs types d'irradiations externes permet d'obtenir des informations précieuses sur l'endommagement sous irradiation des matrices de confinement.

1.3.B Effets des excitations électroniques dans les verres aluminoborosilicatés

De nombreuses études sur les évolutions sous irradiation des propriétés de verres silicatés et borosilicatés ont été réalisées. Nous allons détailler, ci-dessous, les résultats concernant la création de défauts ponctuels et les évolutions structurales sous irradiation β dans des verres d'intérêt nucléaire.

1.3.B.1 Création de défauts ponctuels sous excitations électroniques

Les interactions électroniques créent des excitons qui peuvent être piégés sous formes de défauts ponctuels relativement stables. Une méthode de choix pour étudier ces électrons et trous piégés est la Résonance Paramagnétique Électronique (RPE). (cf. § 2.3.B.1 p. 67). Nous allons donc décrire les différents types de défauts paramagnétiques susceptibles de se former dans les verres aluminoborosilicatés sous excitation électronique et leurs paramètres RPE.

Les défauts ponctuels dans les verres silicatés ont très largement été étudiés par Griscom et al. [95–98]. Les types de défauts généralement observés dans un verre silicaté sont les suivants :

- Centre E' , qui sont des électrons piégés sur des lacunes d'oxygène près d'un atome de silicium ($\equiv Si^-$).
- HC_1 et HC_2 (Hole Centers), qui sont des trous piégés sur des atomes d'oxygène près des ions alcalins ($\equiv Si - O^\circ, M^+$).
- Centres Oxy, qui sont des trous piégés sur l'oxygène d'un radical peroxy ($\equiv Si - O - O^\circ$).
- SHC_1 et SHC_2 , qui sont des centres à trous sur le silicium ($\equiv Si^\circ$).

Dans les verres aluminoborosilicatés, des défauts supplémentaires peuvent être formés, comme par exemple les défauts de type BOHC (Boron Oxygen Hole center, $\equiv \text{B-O}^\circ$), dus à la présence d'un trou sur un oxygène lié à un atome de bore. Lorsque des atomes d'aluminium sont présents des défauts de type ALOHC (Al Oxygen Hole Center, $\equiv \text{Al-O}^\circ$) peuvent être observés [99, 100]. Boizot et al. ont réalisé de nombreuses études de défauts ponctuels créés dans des verres nucléaires simplifiés après irradiation β [94, 101]. Les défauts créés sont principalement de types BOHC, Oxy et HC1. L'évolution, avec la dose totale intégrée, de la concentration totale de ces défauts ponctuels sature à partir de 10^4 Gy et ne dépend pas du débit de dose (entre 2×10^3 et 2×10^4 Gy/s) [101].

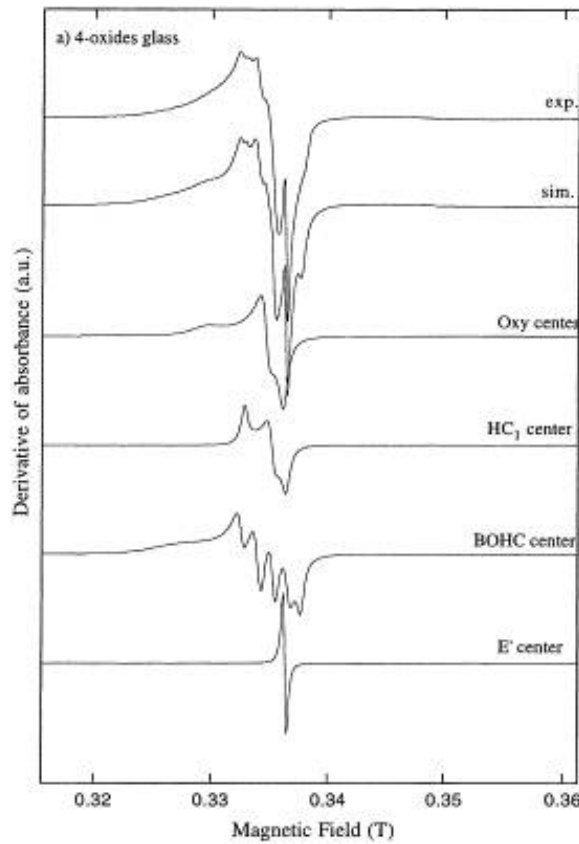


FIGURE 1.20 – Spectres RPE expérimental et simulés, attribués aux défauts ponctuels (autour de $g = 2$) dans un verre du système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$ après une irradiation β d'après [94]. Les raies RPE simulées des défauts Oxy, BOHC, HC1 et E' sont données séparément.

Les formes de raie RPE associées aux défauts présents dans des verres nucléaires simplifiés du système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$ sont illustrées sur la figure 1.20 et les paramètres RPE correspondants sont donnés dans le tableau 1.2.

Remarque : Les centres à trou sont caractérisés par des valeurs de g supérieures au g de l'électron libre ($g_e=2,0023$) [102]. Un moyen expérimental d'identifier certains types de défauts est de réaliser des recuits car les différences de stabilité thermiques permettent d'isoler certains défauts [103].

Défaut	g_x	g_y	g_z	Réf.
E'		2,0011		[104]
HC ₁	2,0026	2,0088	2,0213	[104]
HC ₂	2,0118	2,0127	2,01583	[104]
SHC ₁	2,0026	2,0093	2,049	[97, 98]
SHC ₂	2,0054	2,0073	2,012	[97, 98]
Oxy	2,0024	2,0110	2,0439	[94]
BOHC	2,0029	2,0115	2,05	[94, 105]

Tableau 1.2 – Paramètres RPE de quelques défauts paramagnétiques pouvant être observés par spectroscopie RPE dans un verre silicaté ou borosilicaté irradié aux électrons.

Les effets des terres rares et des métaux de transition sur la production de défauts paramagnétiques par irradiation β sont significatifs. Par exemple, l'ajout de 1 %mass de Fe_2O_3 à un verre aluminoborosilicaté permet de bloquer la création des défauts ponctuels [106]. De même, l'ajout d'oxydes de terres rares (Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 et CeO_2) entraîne une forte diminution de la quantité de défauts ponctuels créés sous irradiation [107–109]. Ces éléments sont donc des pièges à excitons efficaces, ce qui diminue la proportion d'excitons disponible pour former des défauts ponctuels.

Nous venons de décrire les défauts ponctuels liés à l'excitation électronique, à de fortes doses (supérieures à 10^9 Gy), d'autres évolutions ont lieu dans les verres, ce sont les évolutions structurales détaillées dans la partie suivante.

1.3.B.2 Évolutions structurales sous excitations électroniques

La silice est l'élément majeur dans les verres nucléaires, il est donc important d'étudier les évolutions structurales des verres d'oxydes simples avant d'étudier les verres borosilicatés et les verres plus complexes.

Plusieurs auteurs ont contribué à la compréhension des mécanismes impliqués dans les changements de structure de la silice sous irradiations aux neutrons ou aux électrons [110–112].

Les principales évolutions structurales sous excitations électroniques concernent l'angle Si-O-Si et la taille des anneaux à n-tétraèdres SiO_4 reliés par les atomes d'oxygène. Boizot et al. observent par spectroscopie Raman un décalage vers les hautes fréquences de la bande à 450 cm^{-1} (cf. fig. 1.21) [111]. Ce décalage est interprété par une diminution de l'angle moyen Si-O-Si. De plus, l'augmentation de la bande D2 (à 605 cm^{-1}) après irradiation est attribuée à l'augmentation du nombre d'anneaux à trois membres. Ces observations sont en accord avec la densification observée après irradiation β [110].

Des évolutions similaires à celles observées dans la silice amorphe ont été observées dans des verres silicatés. Par exemple, l'étude du système $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ par Neuville et al. [113], montre une polymérisation du réseau vitreux après irradiation aux électrons. En effet, la bande Raman vers 550 cm^{-1} se déplace vers les hautes fréquences, ce qui traduit une diminution de l'angle moyen T-O-T (avec $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$). De plus, la bande autour de 1100 cm^{-1} se déplace également vers les hautes fréquences. Cette bande est associée aux espèces Q^n (tétraèdres

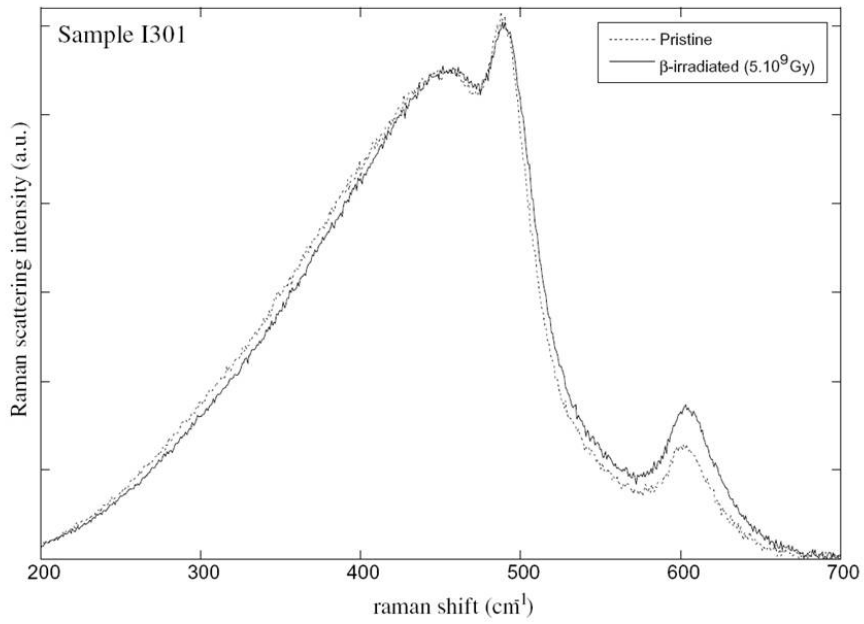


FIGURE 1.21 – Spectre Raman d'un échantillon de silice avant et après irradiation aux électrons (5×10^9 Gy) dans la région $200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ [111]. Une ligne de base a été retirée.

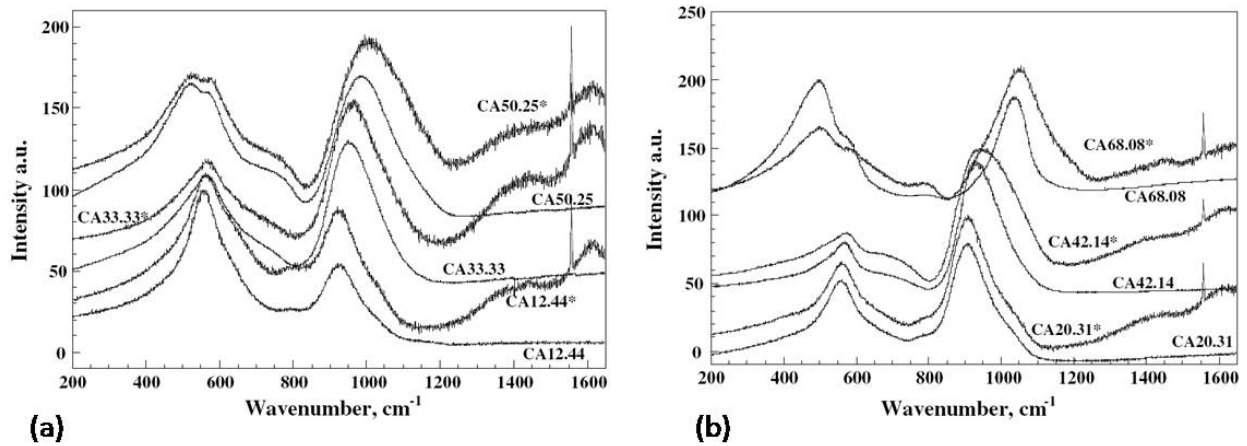


FIGURE 1.22 – Spectres Raman d'échantillons dans le système $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ avant et après irradiation aux électrons (3.8×10^9 Gy). (a) Verres avec une teneur croissante en silice (12.33 , 33.33 et 50.25 %mol) et un rapport $R = \frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$. (b) Verres avec une teneur croissante en silice (20.31, 42.14 et 68.08 %mol) et un rapport $R = \frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.6$ ou 3. Les spectres avec * sont les spectres des échantillons irradiés [113].

SiO_4 avec n atomes d'oxygène pontants) et son décalage est ici lié à l'augmentation du rapport $\frac{Q^3}{Q^2}$ et de la proportion d'espèces Q^4 . Après irradiation, une bande à 1557 cm^{-1} est observée, cette bande est attribuée à de l'oxygène moléculaire. L'apparition de l'oxygène moléculaire est expliquée par la réaction de polymérisation $2 \text{ Si-O}^- \rightarrow \text{Si-O-Si} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ [113]. La production d'oxygène moléculaire entraînant la polymérisation du réseau vitreux a souvent été associée à la migration des alcalins sous irradiation [114–117].

Des évolutions similaires ont été observées dans des verres aluminoborosilicatés à 5 et 6 oxydes. Des études par spectroscopie Raman ont mis en évidence une augmentation de la polymérisation du réseau vitreux, de la quantité d'oxygène moléculaire et une diminution de l'angle Si-O-Si après des irradiations β avec des doses supérieures à 10^9 Gy [118, 119]. Ces évolutions structurales sont corrélées avec la migration des alcalins sous irradiation mise en évidence par spectrométrie photoélectronique X (XPS) [119]. L'analyse par RMN-MAS du ^{11}B , montre qu'il y a une conversion des unités BO_4^- en unités trigonales. Afin de mieux comprendre les effets des alcalins sur les modifications sous irradiation électronique, Ollier et al. ont étudié l'effet alcalin mixte dans des verres à 5 oxydes (SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Na_2O - ZrO_2) [120, 121]. Dans les verres contenant les alcalins Na et Li, il est possible de bloquer les évolutions structurales observées dans les verres ne contenant que Na. L'ajout de potassium permet uniquement de diminuer les évolutions structurales. L'analyse des verres par RMN-MAS du ^{11}B [121, 122] laisse supposer qu'il y a un lien entre le rapport $\text{BO}_3/\text{BO}_4^-$ et les évolutions sous excitation électronique. Cependant, il semble que la migration des alcalins concerne à la fois les ions en position de compensateur de charge et de modificateur de réseau.

Par la suite, bon nombre d'études ont été réalisées sur des verres aluminoborosilicatés pour comprendre les effets d'éléments comme les métaux de transition ou les terres rares sur les évolutions sous irradiation β . L'ajout d'oxyde de fer ou de chrome à hauteur de 1 %mol entraîne une diminution des évolutions structurales [106, 123]. Cet effet est associé à la réduction des éléments Fe^{3+} , Cr^{6+} , Cr^{5+} et Cr^{3+} et au piégeage réversible des excitons (paire électron-trou) par ces éléments. L'effet des terres rares a été étudié par Malchukova et al. [107, 108]. Le dopage simple en éléments Gd^{3+} et Sm^{3+} n'a que très peu d'effet sur les évolutions structurales, alors que le codopage Gd/Sm permet de diminuer le décalage de la bande Raman attribuée aux vibrations des liaisons Si-O-Si.

Enfin, d'autres phénomènes comme la séparation de phase ou la création de bulles d'oxygène peuvent avoir lieu sous excitation électronique. Des études sous faisceau MET, avec des électrons de quelques centaines de keV à quelques MeV, ont été réalisées sur des verres silicatés, borosilicatés et des vitrocéramiques (MACOR) [115, 124]. Les conditions de formation des bulles (température, flux, dose et énergie des e^-) dépendent fortement de la composition des verres et les bulles apparaissent plus facilement dans les verres multi composants que dans la silice vitreuse. Pendant une exposition sous le faisceau, des phénomènes de séparation de phase peuvent apparaître à température ambiante et pour des énergies variées [115]. Par exemple, l'étude d'un verre dans le système SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O , montre que sous le faisceau une séparation entre un réseau riche en silicium et

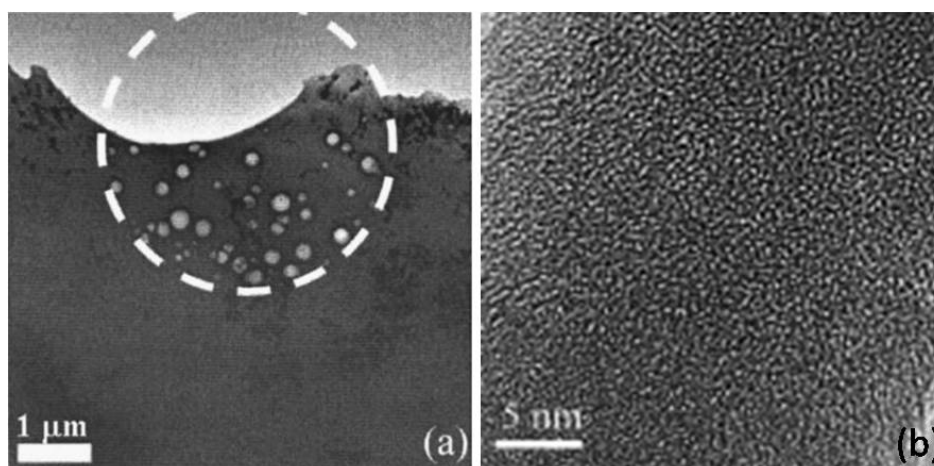


FIGURE 1.23 – (a) Apparition de bulles d’oxygene dans un verre borosilicaté riche en lithium sous faisceau MET (150°C , $1.2 \times 10^{19} \text{ e.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, 300 keV) [124]. (b) Séparation de phase dans un verre du système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ après une dose $2 \times 10^{12} \text{ Gy}$ sous faisceau MET (T_{amb} , 200 keV) [125].

un réseau riche en bore apparaît pour une dose de l’ordre de 10^{12} Gy (cf. fig. 1.23, (b)) [125].

1.3.C Effets des irradiations dans les céramiques et vitrocéramiques

De nombreuses études sur l’effet des désintégrations α ont été réalisées, notamment dans le cadre de l’étude de matrice Synroc (cf. § 1.1.C p. 15) [13]. Des revues complètes décrivent les études réalisées sur de nombreuses matrices [12, 13, 126]. Ici, nous nous limiterons, en général, aux effets des excitations électroniques par irradiation β ou aux ions légers (He) dans des céramiques et des vitrocéramiques.

1.3.C.1 Création de défauts ponctuels sous excitations électroniques

À notre connaissance, peu d’études ont été réalisées sur les effets d’irradiations β sur les phases de structure scheelite et aucune sur la powellite. La transmission optique de cristaux de structure scheelite tels que BaWO_4 et SrMoO_4 , dopés ou non en ions La^{3+} ou Yb^{3+} , irradiés par un faisceau d’électrons pulsés (6 MeV, $5 \mu\text{s}$) a été étudiée pour des applications optiques [127]. Ces travaux montrent que l’impact de l’irradiation dépend très fortement de la composition chimique et du dopant. De fortes concentrations en dopant augmentent la sensibilité des cristaux, ce qui pourrait être du à la présence d’un désordre local qui facilite la formation de défauts ponctuels et les transferts de charge.

La phase hollandite ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$) a fait l’objet d’une étude complète sous irradiation électronique (2.5 MeV, 1.4×10^8 à $7.5 \times 10^9 \text{ Gy}$) [128, 129]. Cette étude a mis en évidence, par RPE et RMN, des modifications de l’environnement des cations Al^{3+} et Ti^{4+} et la formation de plusieurs défauts ponctuels. Ces défauts sont constitués de centres à trous sur des espèces oxygénées et de centres à électrons de type Ti^{3+} . L’irradiation par excitation électronique conduit également à la formation de lacunes d’oxygènes et à des déplacements d’ions

baryum (mis en évidence par MET).

Concernant les effets des excitations électroniques sur les vitrocéramiques, peu d'informations sont disponibles. Tsai et al. ont étudié la formation de défauts ponctuels dans des vitrocéramiques à faible expansion thermique (Zérodur, aluminosilicate riche en Li) après une irradiation β (2 MeV) [100]. Leur étude montre que la majorité des défauts ponctuels se trouvent dans le verre résiduel. Néanmoins, quelques défauts sont créés à l'interface verre/cristal et dans les cristaux.

Les études de défauts ponctuels créés par irradiation électronique dans les céramiques et vitrocéramiques d'intérêt nucléaire sont très peu nombreuses. Néanmoins, plusieurs études ont eu lieu sur les évolutions structurales et macroscopiques sous irradiation aux ions ou sous auto-irradiation.

1.3.C.2 Évolutions structurales et macroscopiques sous irradiation

L'étude de l'évolution des céramiques d'intérêt nucléaire sous auto-irradiation est primordiale car d'importantes transformations peuvent avoir lieu. Les principales évolutions liées à l'irradiation concernent les changements de volume, de propriétés mécaniques, de conductivité thermique ou de durabilité chimique. Le comportement sous irradiation dépend très fortement du matériau, les études expérimentales et le développement de modèles sont donc cruciaux [13, 130].

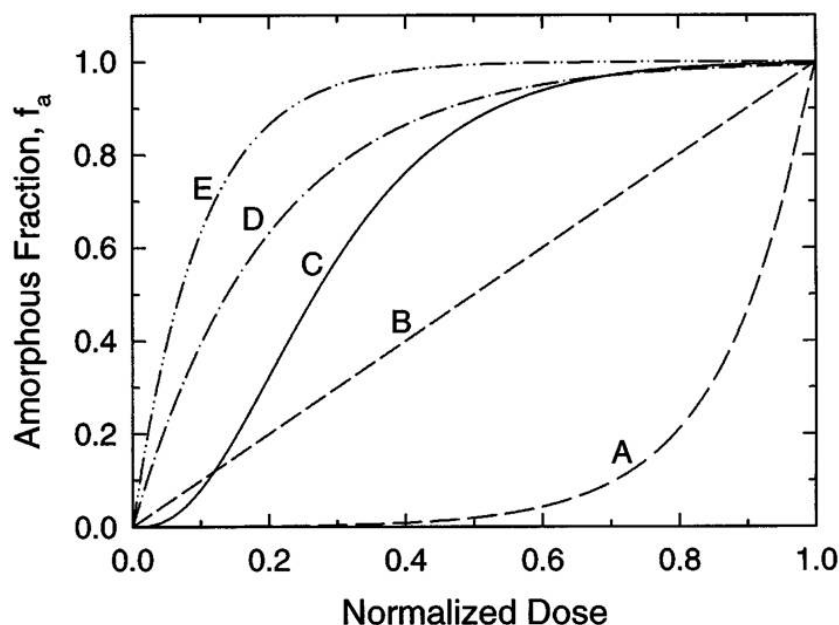


FIGURE 1.24 – Cinétique d'amorphisation en fonction de la dose d'irradiation et des processus impliqués : (A) accumulation de défauts, (B) contrôle à l'interface, (C) recouvrement de cascades, (D) impact direct, (E) impact direct avec une cascade deux fois plus grosse que dans (D), d'après [13].

Certaines céramiques (pérovskite, zirconolite, apatite) passent de l'état cristallin à l'état amorphe (métamictisation) sous l'effet des désintégrations alpha, ce qui peut induire de fortes évolutions des propriétés de

confinement [13]. L'évolution de la fraction amorphe en fonction de la dose est variable, ce qui indique que différents processus sont en jeux (cf. fig. 1.24) [13, 130] :

- L'amorphisation progressive (A) apparaît presque spontanément une fois que l'accumulation de défauts à atteint une valeur critique, on parle d'amorphisation homogène. Ce type de processus est impliqué dans l'amorphisation du quartz, de la coésite ou encore du carbure de silicium et est souvent observé lors d'irradiations β [131].
- L'amorphisation contrôlée aux interfaces (B) entraîne une amorphisation linéaire avec la dose, c'est le cas pour les intermétalliques par exemple.
- L'amorphisation par recouvrement de cascades (C) qui est hétérogène, a lieu dans le zircon par exemple. Une dose d'incubation est nécessaire au début pour créer des zones endommagées pour pouvoir avoir un recouvrement de cascades. L'allure pour les fortes doses est liée à la faible probabilité de recouvrement des zones cristallines restantes.
- L'amorphisation directe dans la cascade (D,E) sans nécessité de recouvrement. Ce type d'amorphisation est hétérogène et est rencontré dans les phases de structure apatite [132].

L'amorphisation des céramiques d'intérêt nucléaire est très souvent hétérogène, c'est par exemple le cas des structures apatites, zirconolite et pyrochlore [13].

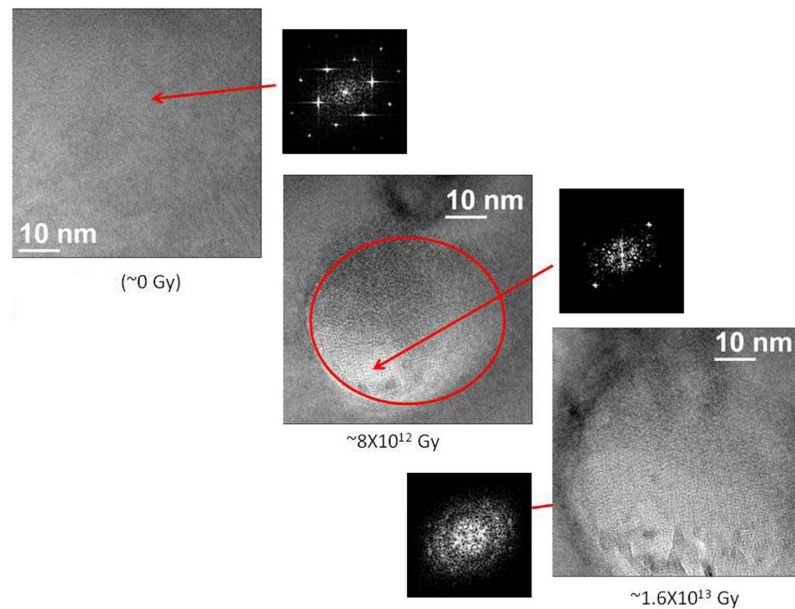


FIGURE 1.25 – Clichés MET haute résolution illustrant l'amorphisation de la structure CaMoO_4 sous faisceau MET [18]. Les transformées de Fourier correspondant à chaque cliché permettent de mieux rendre compte de l'évolution de la structure cristalline.

À notre connaissance, aucune étude sur le comportement sous auto-irradiation de la phase powellite n'a été réalisée. Sous faisceau MET (e^- de 200 keV), la structure powellite s'amorphise pour des doses comprises

entre 10^{12} et 10^{13} Gy avec un débit de dose de 10^{12} Gy/min (cf. fig. 1.25) [18]. Dans cette étude, les effets de température sous le faisceau ou les processus d'amorphisation en jeux ne sont pas discutés.

Une étude plus complète sur des powellites pures, dopées en terres rares et au sein d'une vitrocéramique obtenue à partir d'un verre aluminoborosilicaté complexe a été faite par C. Mendoza [17]. Dans ces travaux trois types d'irradiations externes aux ions ont été réalisées. D'une part, des irradiations aux ions He (1.7 MeV, 1.5×10^{15} ions.cm⁻²) sont utilisées pour simuler les interactions électroniques des particules α lors des désintégrations. Elles ne génèrent pas de dommages dans la powellite visibles par spectroscopie Raman ou photoluminescence. D'autre part, des irradiations aux ions Ar (8 MeV, de 10^{14} à 1.2×10^{16} ions.cm⁻²), sont utilisées pour simuler les interactions balistiques des noyaux de reculs lors des désintégrations α . Dans ce cas, l'environnement des terres rares dans la structure powellite est légèrement modifié et un désordre structural apparait et sature à partir de 10 dpa⁵. L'apparition du désordre est anisotrope et dépend de l'orientation du faisceau d'ions incident. Les irradiations selon l'axe a de la powellite n'ont pas d'impact significatif sur le désordre mesuré par spectroscopie Raman. Néanmoins, les irradiations selon l'axe c entraînent un désordre significatif et l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre une dilatation de la maille cristalline de 0.4 % selon l'axe c. De plus, d'après les analyses par DRX et spectroscopie Raman, la powellite reste cristalline même après avoir accumulé 10 dpa. La powellite reste également hautement cristalline après une irradiation aux ions Pb (108 et 940 MeV, 4×10^{13} ions.cm⁻²). De plus, l'étude d'analogues naturels contenant les éléments U, Pb et des terres rares, montre qu'il n'y a pas d'amorphisation après une auto-irradiation estimée à 0.6 dpa. Ces travaux montrent donc que la structure powellite résiste bien aux interactions électroniques et balistiques.

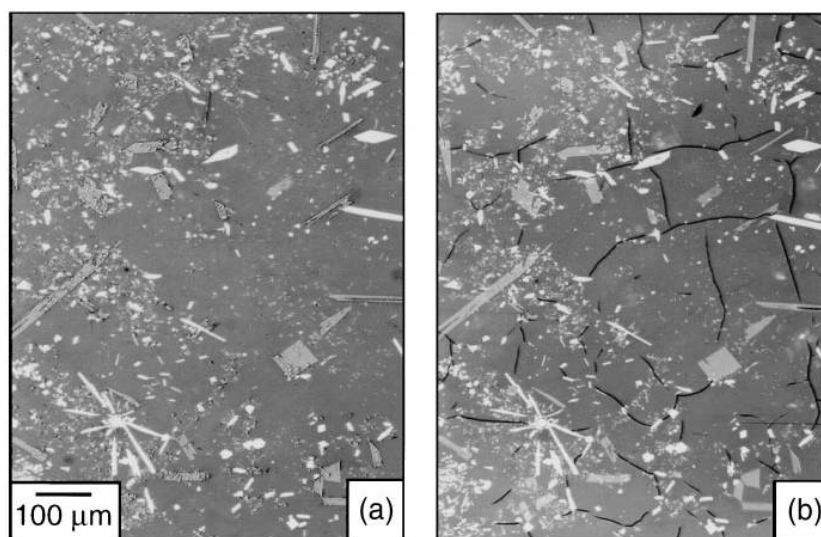


FIGURE 1.26 — Clichés MEB d'un verre partiellement dévitrifié, contenant les phases $\text{Ca}_3(\text{Gd,Cm})_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)_2$ (apatite) et $(\text{Cm,Gd})\text{Ti}_2\text{O}_7$ (pyrochlore), dopées au ^{244}Cm . (a) 6.3×10^{15} α/g . (b) 2.4×10^{17} α/g . L'apparition de fissures est liée au gonflement des phases cristallines [13].

5. Le nombre de dpa représente le nombre de déplacements que subit en moyenne un atome dans le matériau.

L'effet de l'auto-irradiation dans les vitrocéramiques a été étudié en détail par Weber et al. sur des verres partiellement dévitrifiés, contenant les phases $\text{Ca}_3(\text{Gd,Cm})_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$ (apatite) et $(\text{Gm,Gd})\text{Ti}_2\text{O}_7$ (pyrochlore) [13]. Après une irradiation α de $2.4 \times 10^{17} \alpha/\text{g}$, obtenue par un dopage au ^{244}Cm , de nombreuses fissures apparaissent dans le matériau (cf. fig. 1.26). Elles sont dues au gonflement important lié à l'amorphisation de la phase apatite. La taille des cristaux joue un rôle important sur le développement des fissures, plus les cristaux sont gros plus la fissuration est conséquente [6, 12]. Ce phénomène est à prendre en compte pour évaluer la durabilité chimique car la fissuration augmente la surface spécifique en contact avec l'eau lors de la lixiviation.

L'étude par irradiation externe d'une vitrocéramique riche en cristaux de powellite faite par C. Mendoza [17] n'a pas mis en évidence de fissuration. Cependant, l'auto-irradiation et les irradiations externes ne sont pas équivalentes et il n'est pas possible de prévoir si une auto-irradiation avec une dose similaire peut entraîner des fissurations. Lors d'irradiations externes, le verre résiduel peut accommoder les changements de volume des phases cristallines grâce à la surface libre ou au fluage du verre. Par exemple, l'étude de N. Chouard sur des vitrocéramiques riches en phase apatite, montre qu'il n'y a pas de fissuration même après amorphisation complète des cristaux suite à une irradiation aux ions Zn (663 MeV) et Xe (995 MeV) avec une fluence de $2 \times 10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$ [6].

Les études sous irradiations de la structure scheelite et plus particulièrement de la phase powellite sont peu nombreuses. De plus, aucune étude n'a eu lieu sur des vitrocéramiques modèles pour comprendre les effets de la microstructure sur l'influence des excitations électroniques.

Conclusions du chapitre 1

Ce chapitre d'introduction a permis de mettre cette étude dans son contexte et d'en comprendre les enjeux. La brève présentation des matériaux pour le confinement des déchets nucléaire montre la grande variété de ces derniers pour répondre à des problématiques diverses. Dans notre cas, nous nous intéressons au développement d'une matrice vitrocéramique modèle capable d'incorporer une grande quantité de molybdène sous forme de powellite CaMoO_4 . L'étude sous irradiation de ce système simplifié permet d'étudier les effets de la microstructure sur la création de défauts ponctuels et sur les évolutions structurales. Les points principaux à retenir sont :

- Le molybdène est très peu soluble dans les matrices vitreuses et peut entraîner des phénomènes de séparation de phase et la cristallisation de phases molybdates comme CaMoO_4 ou Na_2MoO_4 . La cristallisation de la phase Na_2MoO_4 est à proscrire car elle est très hydrosoluble.
- La cristallisation de la phase CaMoO_4 dépend fortement des traitements thermiques (vitesse de refroidissement et températures des traitements thermiques). Elle est également très liée à la teneur en terre rare.

- La phase powellite CaMoO_4 nucléée dans les verres autour de 800°C et la croissance se fait à des températures supérieures.
- Les terres rares, qui sont à la fois de bonnes sondes spectroscopiques et des simulants d'actinides mineurs s'insèrent facilement dans la powellite sur les sites du calcium. De plus, les terres rares sont peu solubles dans les verres aluminoborosilicatés et ont tendance à entraîner des séparations de phase et la dévitrification.

Références

- [1] R. Boën. Le colis de verre et les procédés d'élaboration. *Monographie de l'énergie nucléaire, Ed. Le moniteur*, pages 27–32, 2009.
- [2] T. Advocat, J.M. Delaye, S. Peugeot, O. Pinet, and X. Deschannels. Formulation, structures et propriétés des verres nucléaires. *Monographie de l'énergie nucléaire, Ed. Le moniteur*, pages 33–49, 2009.
- [3] I. Bardez. *Étude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [4] A. Quintas. *Étude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [5] M. Magnin. *Étude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [6] N. Chouard. *Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [7] C. Fillet, M. Tribet, S. Peugeot, X. Deschannels, and M. Defranceschi. Matrices de confinement alternatives. *Monographie de l'énergie nucléaire, Ed. Le moniteur*, pages 111–118, 2009.
- [8] G. Blondiaux and C. Fillet. Les promesses des conditionnements spécifiques. *Clefs CEA*, 53 :88, hiver 2005.
- [9] R.C. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. Hibberson, and A. Major. Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature*, 278 :219–223, 1979.
- [10] P. Loiseau. *Contribution à l'étude de vitrocéramiques et de céramiques à base de zirconilite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) destinées au confinement de radionucléides à vie longue*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2001.
- [11] J.V. Crum, L. Turo, B. Riley, M. Tang, and A. Kossoy. Multi-phase glass-ceramics as a waste form for combined fission products : Alkalis, alkaline earths, lanthanides, and transition metals. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 :1297–1303, 2012.
- [12] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, and A. Quintas. *Glasses, Glass-ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes*. Nova Science Publishers, 2009.
- [13] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T.D. de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, and S.J. Zinkle. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *J. Mater. Res.*, 13 :1434–1484, 1998.
- [14] D. Zhao, L. Li, L.L. Davis, W.J. Weber, and R.C. Ewing. Gadolinium borosilicate glass-bonded Gd-silicate apatite : A glass-ceramic nuclear waste form for actinidesf. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 663 :199–206, 2000.
- [15] C. Fillet, J. Marillet, J. L. Dussossoy, F. Pacaud, N. Jacquet-Francillon, and J. Phalippou. Titanite and zirconolite glass-ceramics for long-lived nuclear wastes. *J. Ceram. Trans.*, 87 :531–535, 1997.
- [16] X. Orlhac. *Étude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme*. PhD thesis, Université de Montpellier II, 1999.

-
- [17] C. Mendoza. *Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées terres rares. Application au comportement à long terme des matrices de confinement des déchets nucléaires*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2010.
 - [18] J. V. Crum, B.J. Riley, L.R. Turo, M. Tang, and A. Kossoy. Summary report : Glass-ceramic waste forms for combined fission products. Technical report, U.S. Department of Energy Waste Form Campaign, 2011.
 - [19] W. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.*, 54 :3841–3851, 1932.
 - [20] A.Z. Dietzel. *Z. Elektrochem.*, 48 :9–23, 1942.
 - [21] Le verre. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Verre>, septembre 2010.
 - [22] G. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, and S. Gurman. Local structure of silicate glasses. *Nature*, 293 :611–616, 1981.
 - [23] G. Greaves. EXAFS and the structure of glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 71 :203–217, 1985.
 - [24] B. E. Warren. Summary of work on atomic arrangement in glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 24 :256–261, 1941.
 - [25] Y.H. Yun and P.J. Bray. Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *J. Non-Cryst. Solids*, 27 :363–380, 1978.
 - [26] W.J. Dell and P.J. Bray. ^{11}B NMR studies and structural modeling of $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glasses of high soda content. *J. Non-Cryst. Solids*, 58 :1–16, 1983.
 - [27] L.S. Du and J.F. Stebbins. Network connectivity in aluminoborosilicate glasses : A high-resolution ^{11}B , ^{27}Al and ^{17}O NMR study. *J. Non-Cryst. Solids*, 351 :3508–3520, 2005.
 - [28] L. Cormier and D.R. Neuville. Ca and Na environments in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses : influence of cation mixing and cation-network interactions. *Chem. Geol.*, 213 :103–113, 2004.
 - [29] G. El-Damrawi, W. Muller-Warmuth, H. Doweidar, and I. A. Gohar. ^{11}B , ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance studies of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 34 :1–1652–57, 1992.
 - [30] Sung Keun Lee and Soyoung Sung. The effect of network-modifying cations on the structure and disorder in peralkaline Ca-Na aluminosilicate glasses : O-17 3QMAS NMR study. *Chem. Geol.*, 256 :326–333, 2008.
 - [31] X. Orlhac, C. Fillet, and J. Phalipou. Study of crystallisation mechanisms in the french nuclear waste glass. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 556 :263–270, 1999.
 - [32] B. Camara, W. Lutze, and J. Lux. An investigation on the valency of molybdenum in glasses with and without fission products. *Scientific basis for nuclear waste management II*, pages 93–102, 1979.
 - [33] A. Horneber, B. Camara, and W. Lutze. Investigation on the oxidation state and the behaviour of molybdenum in silicate glass. *Scientific basis for nuclear waste management V*, pages 279–288, 1982.
 - [34] R.J. Short, R.J. Hand, and N.C. Hyatt. Molybdenum in nuclear waste glasses - incorporation, and redox state. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 757 :141–146, 2003.
 - [35] R.J. Short, R.J. Hand, N.C. Hyatt, and G. Möbus. Environment and oxidation state of molybdenum in simulated high level nuclear waste glass compositions. *J. Nucl. Mater.*, 340 :179–186, 2005.

- [36] F. Farges, R. Siewert, G. Brown, A. Guesdon, and G. Morin. Structural environments around molybdenum in silicate glasses and melts I. influence of composition and oxygen fugacity on the local structure of molybdenum. *Can. Min.*, 44 :731–753, 2006.
- [37] Y. Kawamoto, K. Clemens, and M. Tomozawa. Effects of MoO_3 on phase separation of $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 :292–96, 1981.
- [38] R. J. Landry. ESR and optical absorption study of Mo^{3+} in a phosphate glass. *J. Chem. Phys.*, 48 :1422–1423, 1968.
- [39] C. Cousi, S. Schuller, and F. Bart. Séparation de phases macroscopique et cristallisation dans un verre de silicates contenant du molybdène. *Matériaux 2002 meeting, France*, 2002.
- [40] C. Cousi, F. Bart, and J. Phalipou. Cristallisation dans les verres de silicates contenant du molybdène et du phosphore. *J. Phys IV France*, 118 :79–83, 2004.
- [41] N. Henry, P. Deniard, S. Jobis, R. Brec, C. Fillet, F. Bart, A. Grandjean, and O. Pinet. Heat treatment versus microstructure in molybdenum-rich borosilicates. *J. Non-Cryst. Solids*, 333 :199–205, 2004.
- [42] D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, and D. Neuville. Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO_3 by MAS -NMR and Raman spectroscopies. *J. Nucl. Mater.*, 396 :94–101, 2010.
- [43] G. Calas, M. LeGrand, L. Galois, and D. Ghaleb. Structural role of molybdenum in nuclear glasses an EXAFS study. *J. Nucl. Mater*, 322 :15–20, 2003.
- [44] F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, S. Ispas, and T. Charpentier. Insight into sodium silicate glass structural organization by multinuclear NMR combined with first-principles calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75 :2453–2469, 2011.
- [45] P. Pascal. *Complément au nouveau traité de chimie minérale*. 1979.
- [46] P. Rose, D. Woodward, M. Ojovan, N. Hyatt, and W. Lee. Crystallisation of a simulated borosilicate high-level waste glass produced on a full-scale vitrification line. *J. Non-Cryst. Solids*, 357 :2989 – 3001, 2011.
- [47] D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, and M. Lenoir. Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 :774–783, 2007.
- [48] E. Chappaz. Étude de la réactivité entre fritte de verre et calcinât à 1200°C des verres nucléaires type UOX2. *Rapport DTCD/ST/2006/07*, 2006.
- [49] J.P. Grandet. *Élaboration et caractéristiques des cristaux massifs et en couches minces pour l'optique*. EDP Sciences, 2003.
- [50] S. Schuller, O. Pinet, A. Grandjean, and T. Blisson. Phase separation and crystallization of borosilicate glass enriched in MoO_3 , P_2O_5 , ZrO_2 , CaO . *J. Non-Cryst. Solids*, 354 :296–300, 2008.
- [51] S. Schuller, O. Pinet, and B. Penelon. Liquid-liquid phase separation process in borosilicate liquids enriched in molybdenum and phosphorus oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 :447–454, 2011.

-
- [52] W. Lutze, J. Borchardt, and A.K. Dé. Characterization of glass and glass ceramic nuclear waste forms. *Scientific basis for nuclear waste management II*, pages 69–81, 1979.
 - [53] S.N. Achary, S.J. Patwe, M.D. Mathews, and A.K. Tyagi. High temperature crystal chemistry and thermal expansion of synthetic powellite CaMoO_4 : A high temperature X-ray diffraction (HT-XRD) study. *J. Phys. Chem. Solids*, 67 :774–781, 2006.
 - [54] A. Hazen, L. Finger, and J. Mariathasan. High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates. *J. Phys. Chem. Solids*, 46 :253–263, 1985.
 - [55] N. Ollier, J.-L. Doualan, V. Pukhkaya, T. Charpentier, R. Moncorgé, and S. Sen. Evolution of Yb^{3+} environment and luminescence properties under ionizing irradiation in aluminoborosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 357 :1037 – 1043, 2011.
 - [56] J.-N. Cachia, X. Deschanel, C. Den Auwer, O. Pinet, J. Phalippou, C. Hennig, and A. Scheinost. Enhancing cerium and plutonium solubility by reduction in borosilicate glasses. *J. Nucl. Mater.*, 352 :182 – 189, 2006.
 - [57] J. Wang, W.S. Brocklesby, J.R. Lincoln, J.E. Townsend, and D.N. Payne. Local structures of rare-earth ions in glasses : the "crystal-chemistry" approach. *J. Non-Cryst. Solids*, 163 :261 – 267, 1993.
 - [58] S. Sen. Atomic environment of high-field strength Nd and Al cations as dopants and major components in silicate glasses : a Nd LIII-edge and Al K-edge X-ray absorption spectroscopic study. *J. Non-Cryst. Solids*, 261 :226 – 236, 2000.
 - [59] S. Sen, S.B. Orlinskii, and R.M. Rakhmatullin. Spatial distribution of Nd^{3+} dopant ions in vitreous silica : A pulsed electron paramagnetic resonance spectroscopic study. *J. Appl. Phys.*, 89 :2304–2308, 2001.
 - [60] A.N. Cormack, J. Du, and T. Zeitler. Molecular modeling of glass. *Proc. Int. Congr. Glass, Invited Papers*, 170–174, 2001.
 - [61] J. Du and A.N. Cormack. Structure study of rare earth doped vitreous silica by molecular dynamics simulation. *Radiat. Eff. Defects Solids*, 157 :789–794, 2002.
 - [62] C.W. Ponader and J.E. Brown. Rare earth elements in silicate glass/melt systems : I. effects of composition on the coordination environment of La, Gd, and Yb. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53 :2893–2903, 1989.
 - [63] L. Li, D.M. Strachan, H. Li, L.L. Davis, and M. Qian. Peraluminous and peralkaline effect on Gd_2O_3 and La_2O_3 solubility in sodium-alumino-borosilicate glasses. *Ceram. Trans.*, 107 :131–138, 2000.
 - [64] V.I. Pakhomov, G.I. Sil'nitskava, A.V. Mendvev, and B.F. Dzhurinskii. Crystal structure of neodyum metaborates. *Neorg. Mater.*, 8 :1107–1110, 1972.
 - [65] Maoxu Qian, Liyu Li, Hong Li, and Denis Strachan. Partitioning of gadolinium and its induced phase separation in sodium-aluminoborosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 333 :1–15, 2004.
 - [66] J.E. Shelby. Rare elements in glasses. *Key Eng. Mater.*, pages 94–95, 1993.
 - [67] B. Park and L.R. Corrales. Molecular dynamics simulation of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses. II. the clustering of La^{3+} cations. *J. Non-Cryst. Solids*, 311 :107 – 117, 2002.

- [68] L.R. Corrales and B. Park. Molecular dynamics simulation of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses. iii. the driving forces of clustering. *J. Non-Cryst. Solids*, 311 :118 – 129, 2002.
- [69] S. Sen and J.F. Stebbins. Structural role of Nd^{3+} and Al^{3+} cations in SiO_2 glass : a ^{29}Si MAS-NMR spin-lattice relaxation, ^{27}Al NMR and EPR study. *J. Non-Cryst. Solids*, 188 :54 – 62, 1995.
- [70] Liyu Li, Denis Strachan, Hong Li, Linda Davis, and Maoxu Qian. Crystallisation of gadolinium-and lanthanum-containing phase from sodium aluminoborosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 272 :46–56, 2000.
- [71] L. Li, H. Li, M. Qian, and D. M. Strachan. Gadolinium solubility in peralkaline borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 283 :237 – 245, 2001.
- [72] H. Li, Y. Su, L. Li, and D. Strachan. Raman spectroscopic study of gadolinium (III) in sodium-aluminoborosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 292 :167–176, 2001.
- [73] J-N. Cachia. *Solubilité d'éléments aux degrés d'oxydation III et IV dans les verres de borosilicate : application aux actinides dans les verres nucléaires*. PhD thesis, Université de Montpellier II, 2005.
- [74] A. Quintas, O. Majerus, M. Lenoir, D. Caurant, K. Klementiev, and A. Webb. Effect of alkali and alkaline-earth cations on the neodymium environment in a rare-earth rich aluminoborosilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 354 :98–104, 2008.
- [75] O. Majerus, D. Caurant, A. Quintas, J.L. Dussossoy, I. Bardez, and P. Loiseau. Effect of boron oxide addition on the Nd^{3+} environment in a Nd-rich soda-lime aluminoborosilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 357 :2744 – 2751, 2011.
- [76] N. Chouard, D. Caurant, O. Majerus, J.L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, R. Baddour-Hadjean, and J.-P. Pereira-Ramos. Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO_3 in an aluminoborosilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 357 :2752–2762, 2011.
- [77] L.H.C. Andrade, M. Siu Li, Y. Guyot, A. Brenier, and G. Boulon. Optical multi-sites of Nd^{3+} -doped CaMoO_4 induced by Nb^{5+} charge compensator. *J. Phys. Condens. Matter.*, 18 :7883–7892, 2006.
- [78] E. Cavalli, E. Bovero, and A. Belletti. Optical spectroscopy of $\text{CaMoO}_4\text{:Dy}^{3+}$ single crystals. *J. Phys. Condens. Matter.*, 14 :5221–5228, 2002.
- [79] V. L. Vinograd, D. Bosbach, B. Winkler, and J. D. Gale. Subsolidus phase relations in $\text{Ca}_2\text{Mo}_2\text{O}_8\text{-NaEuMo}_2\text{O}_8$ -powellite solid solution predicted from static lattice energy calculations and Monte Carlo simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :3509–3518, 2008.
- [80] M. Schieber and L. Holmes. Crystal growth and magnetic susceptibilities of some rare-earth sodium molybdenum scheelites. *J. Appl. Phys.*, 35 :1004–1005, 1964.
- [81] J. Liu, H. Lian, and C. Shi. Improved optical photoluminescence by charge compensation in the phosphor system $\text{CaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$. *Opt. Mater.*, 29 :1591–1594, 2007.
- [82] V. Morozov, A. Mironov, B. Lazoryak, E. Khaikina, O. Basovich, M. Rossell, and G. Van Tendeloo. $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$: An incommensurately modulated scheelite-type structure. *J. Solid State Chem.*, 179 :1183 – 1191, 2006.

-
- [83] F. Shi, J. Meng, and Y. Ren. Preparation structure and physical properties of new silver lanthanide molybdenum oxides. *Mat. Res. Bull.*, 30 :1401–1405, 1995.
 - [84] B. Kolesov and L. Kozeeva. Raman study of cation distribution in the scheelite-like double molybdates and tungstates. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 34 :52–58, 1993.
 - [85] G. Kuzmicheva, E. Zharikov, K. Subbotin, D. Lis, and V. Rybakov. X-ray diffraction study of the structure and defects system of nominally pure and Er^{3+} -and Ce^{3+} -activated $(\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{MoO}_4$ crystals. *Inorg. Mat.*, 41 :1133–1145, 2005.
 - [86] V. Morozov, A. Arakcheeva, G. Chapuis, N. Guiblin, M. Rossell, and G. Tendeloo. $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$: A new incommensurate modulated structure in the scheelite family. *Chem. Mater.*, 18 :4075–4082, 2006.
 - [87] S. Martin-Deidier, L. et Gin. La chimie dans le cycle du combustible nucléaire. De la mine à la gestion des déchets radioactifs. *L'Act. Chim.*, 352 :11–15, 2010.
 - [88] A. Verney-Carron, S. Gin, and G. Libourel. Archaeological analogs and the future of nuclear waste glass. *J. Nucl. Mater.*, 406 :365 – 370, 2010.
 - [89] W.J. Weber. Radiation effects in nuclear waste glasses. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 32 :471 – 479, 1988.
 - [90] W. Weber, R. Ewing, C. Angell, G. Arnold, A. Cormack, J.M. Delaye, D. Griscom, L. Hobbs, A. Navrotsky, A. Price, A. Stoneham, and M. Weinberg. Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition. *J. Mater. Res.*, 12 :1948–1978, 1997.
 - [91] S. Peugeot, J.-N. Cachia, C. Jégou, X. Deschanel, D. Roudil, V. Broudic, J.M. Delaye, and J.-M. Bart. Irradiation stability of R7T7-type borosilicate glass. *J. Nucl. Mater.*, 354 :1 – 13, 2006.
 - [92] B. Boizot, N. Ollier, F. Olivier, G. Petite, D. Ghaleb, and E. Malchukova. Irradiation effects in simplified nuclear waste glasses. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 240 :146 – 151, 2005.
 - [93] J. de Bonfils, G. Panczer, D. de Ligny, S. Peugeot, and B. Champagnon. Behaviour of simplified nuclear waste glasses under gold ions implantation : a microluminescence study. *J. Nucl. Mater.*, 362 :480 – 484, 2007.
 - [94] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas. Radiation induced paramagnetic centres in nuclear glasses by EPR spectroscopy. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 141 :580 – 584, 1998.
 - [95] D.L. Griscom. E.S.R. studies of radiation damage and structure in oxide glasses not containing transition group ions : A contemporary overview with illustrations from the alkali borate system. *J. Non-Cryst. Solids*, 13 :251–285, 1974.
 - [96] D. Griscom. E' center in glassy SiO_2 : microwave saturation properties and confirmation of the primary ^{29}Si hyperfine structure. *Phys. Rev. B*, 20 :1823–1834, 1979.
 - [97] D. Griscom. Self-trapped holes in amorphous silicon dioxide. *Phys. Rev. B*, 40 :4224–4227, 1989.
 - [98] D. Griscom. Electron spin resonance characterization of self-trapped holes in amorphous silicon dioxide. *J. Non-Cryst. Solids*, 149 :137–160, 1992.
 - [99] D. Dutt, P. Higby, C. Merzbacher, and D. Griscom. Compositional dependence of trapped hole centers in gamma-irradiated calcium aluminosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 135 :122–130, 1991.

- [100] T. E. Tsai, E. J. Friebele, D. L. Griscom, and W. Pannhorst. Radiation-induced defect centers in glass ceramics. *J. Appl. Phys.*, 65 :507–514, 1989.
- [101] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas. Dose, dose rate and irradiation temperature effects in β -irradiated simplified nuclear waste glasses by EPR spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*, 283 :179 – 185, 2001.
- [102] A. Weil, J. Bolton, and J. Wertz. *Electron Paramagnetic Resonance*. Wiley Interscience, 1994.
- [103] D. L. Griscom, C.I. Merzbacher, R.A. Weeks, and R.A. Zuhr. Electron spin resonance studies of defect centers induced in a high-level nuclear waste glass simulant by gamma-irradiation and ion-implantation. *J. Non-Cryst. Solids*, 258 :34 – 47, 1999.
- [104] D.L. Griscom. Electron spin resonance studies of trapped hole centers in irradiated alkali silicate glasses : A critical comment on current models for HC1 and HC2. *J. Non-Cryst. Solids*, 64 :229–247, 1984.
- [105] D. L. Griscom, Jr. G. H. Sigel, and R. J. Ginther. Defect centers in a pure-silica-core borosilicate-clad optical fiber : ESR studies. *J. Appl. Phys.*, 47 :960–967, 1976.
- [106] F.Y. Olivier, B. Boizot, D. Ghaleb, and G. Petite. Raman and EPR studies of β -irradiated oxide glasses : The effect of iron concentration. *J. Non-Cryst. Solids*, 351 :1061 – 1066, 2005.
- [107] E. Malchukova, B. Boizot, D. Ghaleb, and G. Petite. β -Irradiation effects in Gd-doped borosilicate glasses studied by EPR and Raman spectroscopies. *J. Non-Cryst. Solids*, 352 :297–303, 2006.
- [108] E. Malchukova, B. Boizot, G. Petite, and D. Ghaleb. Effet of Sm-, Gd-codoping on structural modifications in aluminoborosilicate glasses under β -irradiation. *J. Non-Cryst. Solids*, 354 :3592–3596, 2008.
- [109] E. Malchukova and B. Boizot. β -irradiation effect in aluminoborosilicate glasses : the role of RE codoping (RE = Sm, Gd). *Phys. Solid State*, 50 :1687–1691, 2008.
- [110] R.A.B. Devine. Macroscopic and microscopic effects of radiation in amorphous SiO₂. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 91 :378 – 390, 1994.
- [111] B. Boizot, S. Agnello, B. Reynard, R. Boscaino, and G. Petite. Raman spectroscopy study of β -irradiated silica glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 325 :22 – 28, 2003.
- [112] N. Ollier and O. Gedeon. Micro-Raman studies on 50 keV electron irradiated silicate glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 352 :5337 – 5343, 2006.
- [113] D. Neuville, L. Cormier, B. Boizot, and A.M. Flank. Structure of β -irradiated glasses studied by X-ray absorption and Raman spectroscopies. *J. Non-Cryst. Solids*, 323 :207 – 213, 2003.
- [114] G. Battaglin, G. Della Mea, G. De Marchi, P. Mazzoldi, and O. Puglisi. XPS and nuclear analysis of compositional changes occurring in glass on electron beam irradiation. *J. Non-Cryst. Solids*, 50 :119 – 124, 1982.
- [115] J.F. Denatale and D.G. Howitt. A mechanism for radiation damage in silicate glasses. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 1 :489 – 497, 1984.
- [116] S. Sato, H. Furuya, K. Asakura, I. Ohta, and T. Tamai. Radiation effect of simulated waste glass irradiated with ion, electron and γ -ray. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 1 :534–537, 1984.

-
- [117] N. Ollier, B. Boizot, B. Reynard, D. Ghaleb, and G. Petite. Analysis of molecular oxygen formation in irradiated glasses : a Raman depth profile study. *J. Nucl. Mater.*, 340 :209 – 213, 2005.
 - [118] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard, and G. Calas. Raman study of β - irradiated glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 243 :268–272, 1999.
 - [119] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F. Fayon, B. Reynard, and G. Calas. Migration and segregation of sodium under β -irradiation in nuclear glasses. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 166-167 :500 – 504, 2000.
 - [120] N. Ollier, B. Boizot, B. Reynard, D. Ghaleb, and G. Petite. β -irradiation in borosilicate glasses : the role of the mixed alkali effect. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 218 :176 – 182, 2004.
 - [121] N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, and G. Petite. A structural approach by MAS NMR spectroscopy of mechanisms occurring under beta-irradiation in mixed alkali aluminoborosilicate glasses. *J. Phys. Condens. Matter*, 16 :7625–7635, 2004.
 - [122] N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, G. Wallez, and D. Ghaleb. A Raman and MAS NMR study of mixed alkali Na-K and Na-Li aluminoborosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 341 :26 – 34, 2004.
 - [123] B. Boizot, F.Y. Olivier, G. Petite, and D. Ghaleb. Blocking of alkaline migration under ionizing irradiation in Cr-doped oxide glasses. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 266 :2966 – 2970, 2008.
 - [124] N. Ollier, G. Rizza, B. Boizot, and G. Petite. Effects of temperature and flux on oxygen bubble formation in Li borosilicate glass under electron beam irradiation. *J. Appl. Phys.*, 7 :73511, 2006.
 - [125] K. Sun, L.M. Wang, R.C. Ewing, and W.J. Weber. Electron irradiation induced phase separation in a sodium borosilicate glass. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 218 :368 – 374, 2004.
 - [126] I.W. Donald, B.L. Metcalfe, and N.J. Taylor. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. *J. Mater. Sci.*, 32 :5851–5887, 1997.
 - [127] L. I. Ivleva, N. S. Kozlova, and A. V. Kir'yanov. Influence of electron irradiation on optical properties of scheelite crystals. *Laser Phys.*, 20 :635–642, 2010.
 - [128] V. Aubin-Chevaldonnet, D. Caurant, D. Gourier, T. Charpentier, and S. Esnouf. Synthèse et stabilité sous irradiation électronique d'une céramique $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ de structure hollandite envisagée pour le confinement de césium radioactif. *C.R. Chim.*, 12 :1079 – 1092, 2009.
 - [129] V. Aubin-Chevaldonnet. *Synthèse, caractérisation et étude du comportement sous irradiation électronique de matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
 - [130] L. Thomé, S. Moll, A. Debelle, F. Garrido, G. Sattonnay, and J. Jagielski. Radiation Effects in Nuclear Ceramics. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2012.
 - [131] W.J Weber. Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 166-167 :98 – 106, 2000.
 - [132] S. Soulet. *Étude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2000.

Chapitre 2

Synthèses et méthodes expérimentales

2.1 Synthèses	58
2.1.A Synthèses des céramiques	58
2.1.B Synthèses des vitrocéramiques	58
2.2 Compositions chimiques	59
2.2.A Céramiques	59
2.2.B Vitrocéramiques	61
2.3 Méthodes expérimentales	64
2.3.A Caractérisations microstructurales	64
2.3.A.1 Diffraction des rayons X (DRX)	64
2.3.A.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	65
2.3.A.3 Microscopie électronique en transmission (MET)	66
2.3.A.4 Microsonde électronique	67
2.3.B Caractérisations spectroscopiques	67
2.3.B.1 Résonance paramagnétique électronique (RPE)	67
2.3.B.2 Spectroscopie Raman	69
2.3.C Irradiations externes	70
2.4 Choix des traitements thermiques	70
2.4.A Traitement de nucléation (N)	71
2.4.B Traitement de nucléation croissance nucléation (NCN)	73
Conclusions du chapitre 2	76
Références	77

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées pour synthétiser, analyser et irradier les verres, céramiques et vitrocéramiques élaborés dans cette thèse. Les différentes compositions développées dans ce travail permettent d'étudier principalement l'effet de la concentration en MoO_3 et en terres rares sur la distribution en taille et en volume de la phase powellite. Des céramiques de référence ont également été synthétisées pour mieux comprendre l'insertion des terres rares dans la structure de la phase powellite. Dans un deuxième temps, les méthodes de caractérisations microstructurales et spectroscopiques seront décrites. Enfin, nous discuterons des traitements thermiques retenus pour le contrôle de la concentration et de la distribution en cristaux de powellite dans les vitrocéramiques.

2.1 Synthèses

2.1.A Synthèses des céramiques

Afin d'obtenir des matériaux de référence, des céramiques sont fabriquées par voie solide sèche (calcination puis frittage). Nous avons employé une méthode similaire à celle proposée dans la thèse de C. Mendoza [1]. Les poudres d'oxydes sont broyées dans un mortier mécanique en agate pendant 30 min. La calcination se fait à 800°C pendant 6 heures avec une montée et une descente en température à $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Après un second broyage, un pastillage est réalisé avec une presse hydraulique ($\approx 350 \text{ MPa}$). Ce procédé permet d'obtenir des pastilles de 13 mm de diamètre et d'une épaisseur de 2 mm environ. La dernière étape consiste en une phase de frittage à 1150°C pendant 15 h. Par cette méthode, nous avons obtenu des pastilles ayant de bonnes propriétés mécaniques pour la découpe et le polissage. Cependant, les céramiques dopées à l'euporium restent légèrement friables.

2.1.B Synthèses des vitrocéramiques

Les précurseurs (SiO_2 , H_3BO_3 , Na_2CO_3 , Al_2O_3 , CaCO_3 , MoO_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , Nd_2O_3), de pureté supérieure à 99.5 %, sont pesés avec une précision supérieure au mg et sont mélangés à sec dans un mortier mécanique en agate pendant 20 min pour homogénéiser le mélange vitrifiable. Ils sont ensuite placés dans un creuset en platine pur et mis au four. Bien que l'adhérence sur les creusets en platine/or soit bien plus faible que celle sur des creusets en platine, cet alliage n'a pas été utilisé pour les synthèses. Des échantillons avec ou sans MoO_3 ont été synthétisés à la fois dans un creuset en platine pur et dans un creuset platine/or (95/5 %). Les échantillons sans MoO_3 sont transparents quel que soit la nature du creuset. L'or ne semble donc pas diffuser dans un verre aluminoborosilicaté sans MoO_3 . Dès que du MoO_3 (0.5 %mol) est ajouté à la composition du verre, les échantillons synthétisés dans un creuset en Pt/Au prennent une coloration violette intense, ce qui n'est pas le cas des échantillons de même composition synthétisés dans des creusets en platine pur. Cette coloration est donc liée à la résonance plasmon de surface de l'or dans le verre. La corrosion des creusets Pt/Au semble

exacerbée par les températures de fusion élevées puisqu'elle a été peu observée pour des températures de fusion de 1300°C [2]. Notons que l'alliage Pt/Au a été utilisé pour les refroidissements lents et pour les traitements thermiques car il est très difficile de décoller un verre d'une feuille de platine pur. Il semblerait, aux vues des couleurs des échantillons, qu'aux températures utilisées (entre 820 et 1050°C), la diffusion des particules d'or soit très faible.

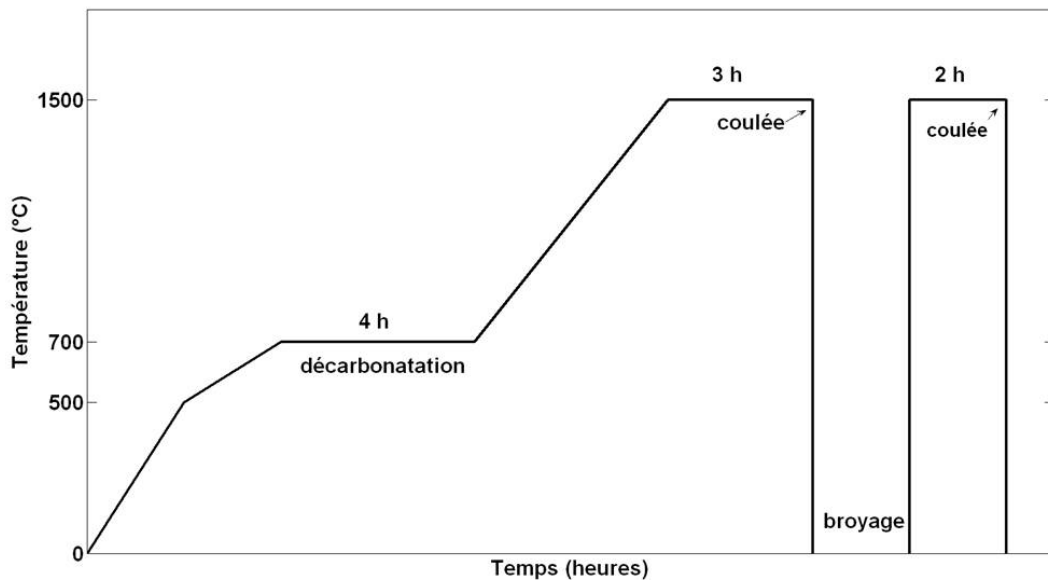


FIGURE 2.1 – Cycle thermique utilisé pour les synthèses des verres et vitrocéramiques de référence.

Le cycle thermique (cf. fig. 2.1) est effectué dans un four électrique à air Pyrox RBK 21. Le protocole de chauffage est composé d'une première montée à 250°C/h jusqu'à 500°C, puis d'une seconde montée à 100°C/h jusqu'à 700°C. Vient ensuite un palier de 4 heures à 700°C qui permet la décarbonatation, c'est à dire l'évaporation du CO₂ présent dans les carbonates Na₂CO₃ et CaCO₃. La dernière montée en température se fait à 200°C/h jusqu'à 1500°C, le palier de fusion dure 3 heures. La fonte est coulée sur une plaque de cuivre puis broyée pendant 30 minutes avant de réintroduire la fritte de verre dans le four déjà à 1500°C pour 2 heures. Cette deuxième fusion est nécessaire pour assurer une bonne homogénéité des vitrocéramiques. Les échantillons sont à nouveau coulés sur une plaque de cuivre, la vitesse de trempe est estimée à 10³ °C/min. Ils sont ensuite recuits sous air pendant 2 heures à 500°C afin de relâcher les contraintes mécaniques résiduelles.

2.2 Compositions chimiques

2.2.A Céramiques

Afin d'avoir des céramiques de références et d'étudier l'insertion des terres rares dans la structure de la powellite, plusieurs céramiques dont les compositions sont données dans le tableau 2.1 ont été préparées. Au

Nom	CaO	MoO ₃	TR ₂ O ₃	Na ₂ O
C	50	50	0	0
CGd	49.85	50.05	0.1	0
CGdNa	49.7	50.1	0.1	0.1
CEuNa	49.7	50.1	0.1	0.1
NaGd(MoO₄)₂	0	66.6	16.7	16.7

Tableau 2.1 – Compositions théoriques des céramiques de référence en %mol. TR = Gd pour CGd, TR = Gd pour CGdNa et TR = Eu pour CEuNa.

total, cinq compositions ont été synthétisées à partir de la phase CaMoO_4 pure à laquelle ont été ajoutés des dopants (terres rares) avec ou sans compensateur de charge (sodium).

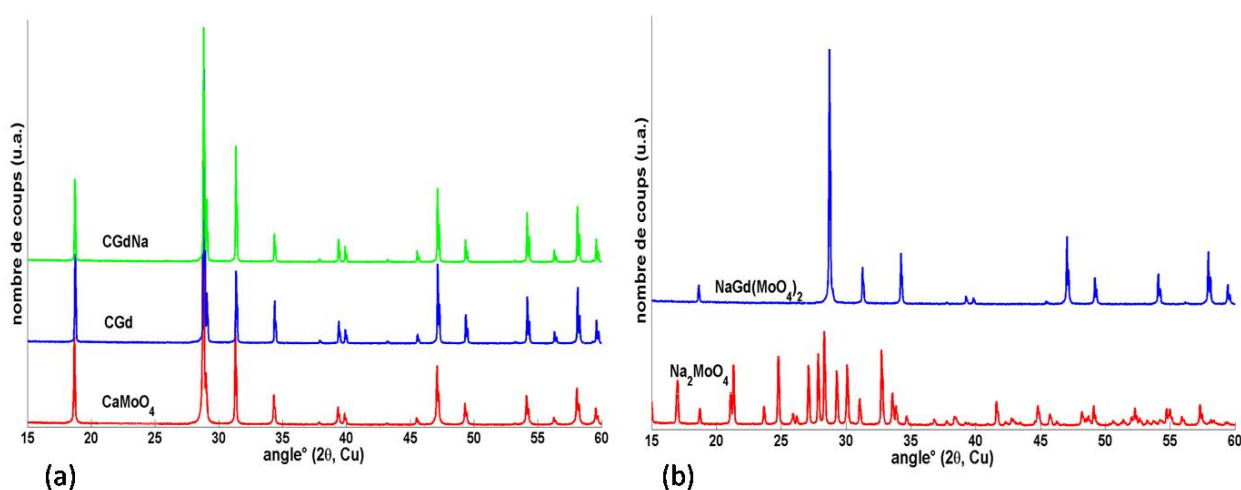


FIGURE 2.2 – Diagrammes de DRX des céramiques de référence. (a) Phase powellite pure (CaMoO_4), dopée en terres rares (CGd) et dopée compensée (CGdNa). Tous les pics sont attribués à la phase CaMoO_4 (JCPDS 01-077-2238). (b) Céramiques Na_2MoO_4 , poudre commerciale Aldrich et $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, synthétisée dans ce travail (tous les pics sont indexés dans la fiche JCPDS 00-025-0828).

Trois compositions légèrement dopées ont été considérées, une céramique dopée à 0.1 %mol en Gd_2O_3 appelée CGd, et deux céramiques dopées à 0.1 %mol en Gd_2O_3 ou en Eu_2O_3 et à 0.1 %mol en Na_2O , appelées respectivement CGdNa et CEuNa. Le sodium est ajouté en tant que compensateur de charge, de sorte que l'on puisse avoir des insertions de type $2 \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{Na}^+$, ainsi la neutralité électronique peut être respectée. La phase "totalement dopée et compensée" $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ a également été synthétisée pour faciliter les attributions de pics en spectroscopie Raman.

La pureté des phases synthétisées est vérifiée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des phases C, CGdNa et $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ sont donnés sur la figure 2.2. Le diffractogramme d'une poudre commerciale de Na_2MoO_4 est également donné, car cette phase apparaît dans certains échantillons lorsque la concentration en MoO_3 est très élevée (≥ 7 %mol). L'effet du dopage sur les diagrammes de RX des phases powellite est très faible, les largeurs à mi-hauteur et les intensités relatives des pics sont similaires. La comparaison des

diagrammes des phases CaMoO_4 et $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ montre que les positions des pics sont proches, la différence majeure est liée aux intensités relatives des pics.

2.2.B Vitrocéramiques

Toutes nos compositions dérivent d'un verre nucléaire simplifié à 5 oxydes de composition 61.16 SiO_2 - 16.28 B_2O_3 - 12.85 Na_2O - 5.82 CaO - 3.89 Al_2O_3 - %mol (appelé dans la suite M00) [3]. Ce verre de base est intéressant pour la cristallisation de la phase CaMoO_4 car sa teneur en oxyde de bore est élevée [4, 5]. De l'oxyde de molybdène est ajouté en quantité variable afin de modifier la fraction de powellite formée ; la même proportion d'oxyde de calcium est ajouté pour compenser sa perte lors de la cristallisation de CaMoO_4 . L'ajout de calcium permet donc d'avoir un verre résiduel de composition constante (rapports entre les éléments du verre résiduel constants) si la totalité du MoO_3 cristallise sous forme de CaMoO_4 . De plus, l'ajout de calcium permet une cristallisation plus homogène en volume (cf. annexe B p. 221). Trois sondes spectroscopiques appartenant aux terres rares (TR) Gd^{3+} , Nd^{3+} et Eu^{3+} sont utilisées pour simuler les actinides mineurs trivalents. La teneur en TR varie de 0.15 à 2 %mol. À faible teneur (0.15 %mol), les ions TR servent de sonde spectroscopique pour les mesures de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE). À plus fortes teneurs, les ions terres rares servent principalement de simulant des actinides mineurs trivalents.

Verres	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	CaO	Al_2O_3	MoO_3	TR_2O_3
M0	61.07	16.25	12.83	5.81	3.88	0	0.15
M05z	60.46	16.09	12.71	6.22	3.84	0.5	0.15
M15z	59.23	15.76	12.45	7.14	3.76	1.5	0.15
M25z	58.01	15.44	12.19	8.02	3.68	2.5	0.15
M35z	56.79	15.11	11.93	8.90	3.61	3.5	0.15
M45z	55.57	14.79	11.68	9.79	3.53	4.5	0.15
M5z	54.95	14.63	11.55	10.23	3.49	5	0.15
M55z	54.4	14.46	11.42	10.67	3.45	5.5	0.15
M7z	52.51	13.97	11.03	12.00	3.34	7	0.15

Tableau 2.2 – Compositions théoriques des verres parents des séries Mxg et Mxe en %mol (z = g pour les échantillons dopés avec du Gd_2O_3 , ou z = e pour ceux dopés avec du Eu_2O_3). TR = Gd^{3+} pour la série Mxg et TR = Eu^{3+} pour la série Mxe.

- **Série Mxg/Mxe** : elle contient du molybdène en quantité variable **x**, qui varie entre 0 et 7 % mol. Les échantillons de la série Mxg sont dopés à 0.15 % mol en Gd_2O_3 et ceux de la série Mxe sont dopés à 0.15 % mol en Eu_2O_3 . Les compositions de ces vitrocéramiques sont données dans le tableau 2.2. Cette série complète permet d'étudier l'effet de la concentration en MoO_3 sur la cristallisation de la powellite. Elle permet également l'étude de l'insertion des terres rares dans la structure powellite ainsi que l'influence de la nature de la terre rare. Afin d'étudier les phénomènes d'incorporation des terres rares dans la powellite et les phénomènes de réduction sous irradiation électronique, plusieurs dopages sont envisagés. L'ion Gd^{3+} est une bonne sonde spectroscopique visible en RPE à l'ambiante [6]. L'ion Eu^{2+} est également

une bonne sonde qui nous permet de quantifier la réduction des ions Eu^{3+} sous irradiation [7]. L'oxyde de néodyme est l'un des produits de fission le plus abondant dans les solutions de déchets issues du procédé de retraitement PUREX. Cependant, les ions Nd^{3+} ne sont des bonnes sondes RPE qu'à très basse température (4 K) [8], c'est pourquoi nous n'avons utilisé le dopage au néodyme que pour deux échantillons (cf. tab. 2.5). Cette série a également permis de mettre en évidence une teneur limite en MoO_3 au dessus de laquelle a lieu une séparation de phase à l'échelle macroscopique.

Verres	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	CaO	Al_2O_3	MoO_3	Gd_2O_3
M0g1	60.55	16.12	12.72	5.76	3.85	0	1
M05g1	59.94	15.95	12.60	6.20	3.81	0.5	1
M15g1	58.72	15.62	12.34	7.09	3.73	1.5	1
M25g1	57.49	15.30	12.08	7.98	3.65	2.5	1
M35g1	56.27	14.98	11.82	8.86	3.57	3.5	1
M45g1	55.05	14.65	11.57	9.74	3.49	4.5	1

Tableau 2.3 – Compositions théoriques des verres parents de la série Mxg1 en %mol.

- **Série Mxg1** : elle correspond à la série Mxg enrichie en terres rares. Le dopage en Gd_2O_3 atteint 1 %mol. Les compositions de ces vitrocéramiques sont données dans le tableau 2.3. Cette série permet d'étudier l'influence de la teneur en terres rares sur la cristallisation de la powellite pour une large gamme de concentrations en MoO_3 .

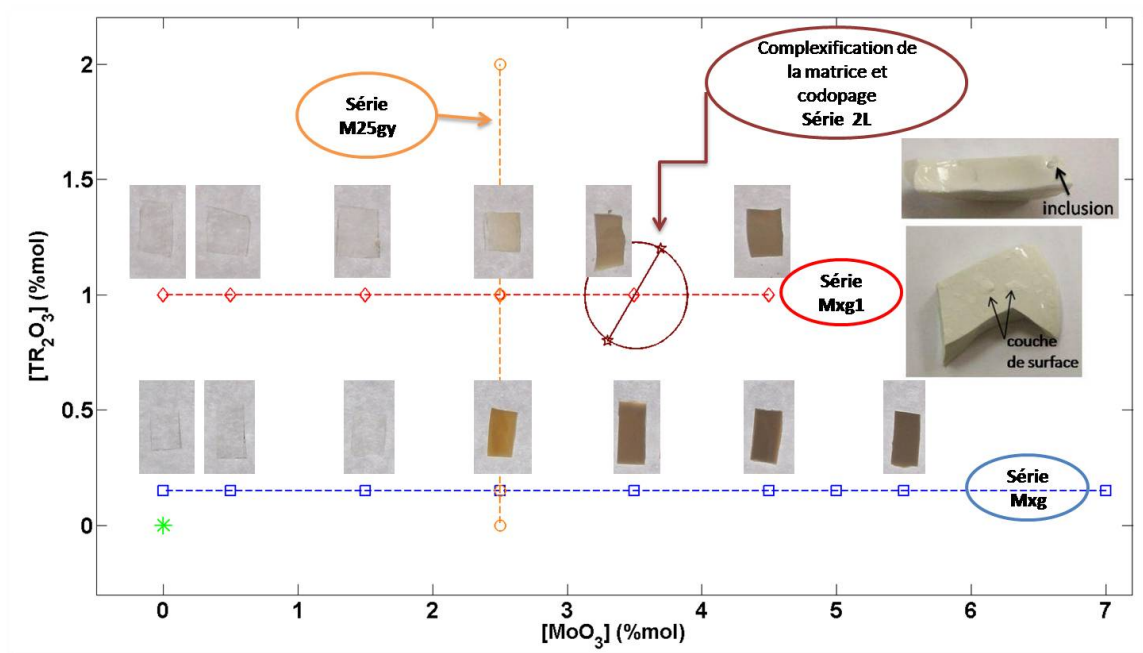
Verres	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	CaO	Al_2O_3	MoO_3	Gd_2O_3
M25g0	58.10	15.46	12.21	8.03	3.69	2.5	0
M25g015	58.01	15.44	12.19	8.02	3.68	2.5	0.15
M25g1	57.49	15.30	12.08	7.98	3.65	2.5	1
M25g2	56.88	15.14	11.95	7.92	3.61	2.5	2

Tableau 2.4 – Compositions théoriques des verres parents de la série M25gy en %mol.

- **Série M25gy** : elle permet d'étudier l'influence de la teneur en terre rare dans une gamme plus large que la série Mxg1 pour une concentration donnée en MoO_3 (2.5 %mol). Le dopage en terres rares varie de 0.15 à 2 %mol, les compositions des échantillons de cette série sont données dans le tableau 2.4. Un échantillon équivalent à l'échantillon M25g2 mais dopé avec du Nd_2O_3 a également été synthétisé pour étudier l'effet de la nature de la terre rare sur la séparation de phase lors du refroidissement de la fonte. Ce dernier sera nommé M25n2 dans la suite.
- **Série 2L** : Ces deux échantillons sont codopés au néodyme et gadolinium avec une teneur équivalente à la série Mxg1 (soit 1 % mol) et une teneur en MoO_3 de 3.5 %mol. L'échantillon SM2L est dérivé de l'échantillon complexe SM étudié dans la thèse [1] avec un codopage Nd/Gd. L'échantillon M352L est l'équivalent de l'échantillon M35g1, seule la nature des terres rares est modifiée. Les compositions de ces vitrocéramiques sont données dans le tableau 2.5. Cette série permet d'étudier l'influence du codopage Gd/Nd et de la complexification de la matrice vitreuse sur la cristallisation de la phase powellite.

Oxydes	Verre SM2L	Verre M352L
SiO ₂	51,84	56,27
B ₂ O ₃	13,80	14,98
Na ₂ O	16,24	11,82
CaO	5,43	8,86
MoO ₃	3,5	3,5
Al ₂ O ₃	3,34	3,57
Fe ₂ O ₃	0,60	0
ZnO	2,17	0
P ₂ O ₅	0,14	0
ZrO ₂	1,56	0
MnO ₂	0,31	0
Y ₂ O ₃	0,06	0
Gd ₂ O ₃	0,15	0,15
Nd ₂ O ₃	0,85	0,85

Tableau 2.5 – Compositions théoriques des verres parents SM2L et M352L %mol.

FIGURE 2.3 – Représentation schématique dans le système ([MoO₃],[TR₂O₃]) des différentes séries de verres et vitrocéramiques étudiées dans ce travail. Les photographies des échantillons des séries Mxg et Mxg1 sont prises en lumière transmise pour faire ressortir leur degré d'opacité.

Une représentation générale des différentes séries de verres et vitrocéramiques étudiées dans ce travail est illustrée sur la figure 2.3

2.3 Méthodes expérimentales

2.3.A Caractérisations microstructurales

2.3.A.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les échantillons. Dans notre étude, l'analyse des diffractogrammes nous permet également de calculer les paramètres de maille ainsi que la quantité relative de powellite dans les vitrocéramiques. Le principe de la technique est le suivant : les interférences d'un faisceau incident de rayons X sur les plans (h,k,l) sont constructives si la loi de Bragg est vérifiée.

$$n\lambda = 2d_{h,k,l}\sin\theta$$

avec n nombre entier dit "ordre de diffraction", λ longueur d'onde du faisceau incident, θ l'angle moitié de déviation et d la distance inter-réticulaire. Ainsi, les pics des diffractogrammes correspondent à des familles de plans cristallins.

L'acquisition des diffractogrammes est réalisée au LPMC (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, École Polytechnique) sur un diffractomètre Panalytical (Philips) pourvu d'une anticathode au cuivre ($\lambda_{k\alpha_1} = 0.154560$ nm, $\lambda_{k\alpha_2} = 0.154439$ nm, rapport d'intensité 0.5) et d'un détecteur X'celerator. Les conditions d'enregistrement correspondent à un balayage en 2θ entre 12° et 60° avec un pas de 0.02° et une durée d'acquisition minimale de 90 s/pas. Les échantillons sont réduits en poudre avec une granulométrie inférieure à 40 μm pour limiter les effets d'orientation préférentielle. L'identification des phases est faite par comparaison des diffractogrammes avec les bases de données internationales JCPDS.

Analyse quantitative par DRX La diffraction des rayons X peut également nous renseigner de manière quantitative sur la quantité de powellite présente dans les vitrocéramiques [9, 10]. En effet, plusieurs méthodes comme l'utilisation d'un témoin ou la réalisation d'un abaque existent. Bien que seuls les cristaux de taille supérieure à quelques nanomètres sont comptabilisés, ces méthodes donnent de bons résultats. Dans ce travail, nous avons réalisé un abaque reliant le pourcentage massique de powellite avec l'aire des pics de diffraction de la powellite (uniquement pour les échantillons dopés à 0.15 %mol en Gd_2O_3 de la série Mxg). De plus, nous avons utilisé ponctuellement un standard (oxyde de chrome Cr_2O_3) afin de confronter les résultats des deux méthodes.

- **Méthode avec un abaque** : l'objectif de l'abaque est d'obtenir une relation entre l'aire des pics de diffraction de la powellite et le pourcentage de powellite dans la vitrocéramique. Pour cela, plusieurs mélanges de poudres du verre M0g (verre résiduel idéal) et de la céramique CGd sont réalisés puis passés en diffraction. L'utilisation d'une céramique dopée en gadolinium à une teneur similaire à celle

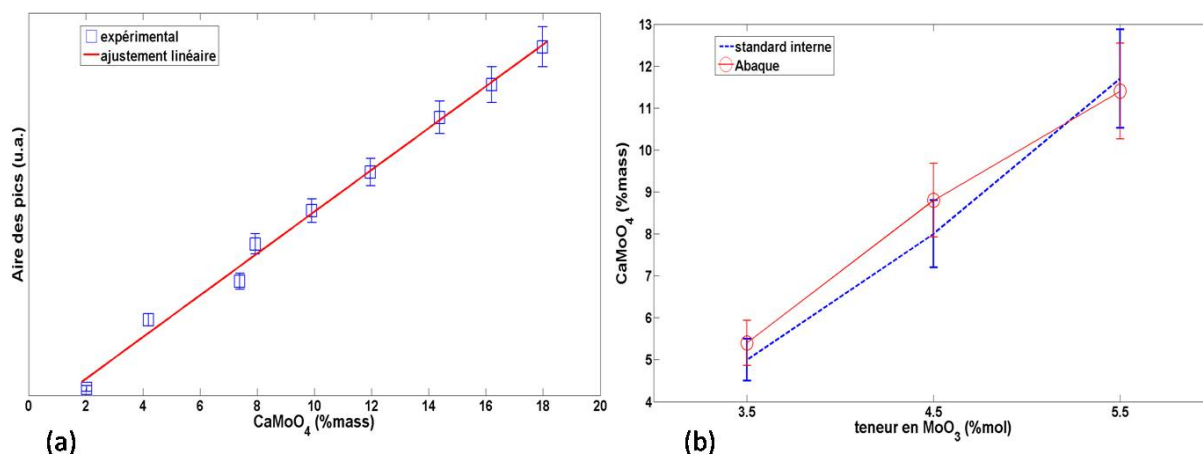


FIGURE 2.4 – (a) Abaque reliant l’aire des pics de diffraction de la powellite avec la quantité de powellite cristallisée dans le mélange verre + céramique. Cette relation est uniquement valable pour les vitrocéramiques faiblement dopées en terres rares (série Mxg). (b) Comparaison du pourcentage massique de CaMoO_4 obtenu par la méthode de l’abaque et par la méthode du standard interne pour quelques échantillons de la série Mxg.

qui cristallise dans la vitrocéramique est fondamentale pour pallier le problèmes d’absorption. Le verre de référence, M0g, correspond au verre résiduel idéal, i.e le verre qui serait obtenu si tout le molybdène se trouvait dans la phase powellite. L’analyse de l’aire sous les pics se fait après soustraction de la ligne de base (ajustée avec une fonction spline). Le calcul de l’aire est fait par intégration numérique de la fonction spline ajustée aux données. L’abaque est donné sur la figure 2.4, (a).

- **Méthode utilisant un standard interne** : dans ce cas, un témoin est ajouté avec un ratio connu (15 %mass) à la vitrocéramique. Le mélange est analysé par diffraction et après affinement Rietveld du profil, la quantité de powellite peut être calculée. Nous avons utilisé la méthode proposée par Orlhac et al. [9, 11].

Les résultats des deux méthodes sur trois échantillons sont donnés sur la figure 2.4, (b). Compte tenu des barres d’erreurs expérimentales, les deux méthodes donnent des résultats très similaires.

Remarque : Les phénomènes d’absorption ne sont pas négligeables dans notre cas et rendent la quantification par DRX difficile. En effet, une substitution de 10 %at sur le site Ca par du Gd dans CaMoO_4 entraîne une augmentation de 25 % du coefficient d’absorption linéaire de la phase powellite.

2.3.A.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés MEB sont réalisés à l’École Polytechnique avec un appareil HITACHI S4800 sur des échantillons polis sous eau avec du papier SiC jusqu’à une finesse de grain de $5\ \mu\text{m}$ (P4000). Les échantillons sont métallisés à l’or ou au carbone avec une épaisseur estimée à 8 nm pour limiter les effets de charge. L’ensemble des acquisitions sont faites à une tension d’accélération de 20 kV avec un courant de $10\ \mu\text{A}$ en mode électrons rétrodiffusés afin

d'avoir un contraste chimique. En effet, les clichés en électrons secondaires sont plus sensibles à un contraste topographique, alors que les clichés en électrons rétrodiffusés sont plus sensibles aux contrastes chimiques. Plus une région est claire plus son numéro atomique moyen est élevé car le rendement de rétrodiffusion croît avec le numéro atomique. Le microscope est équipé d'un détecteur de rayons X pour réaliser des analyses chimiques qualitatives par spectroscopie des rayons X (Energy-Dispersive X-ray, EDX).

2.3.A.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

Les clichés MET sont réalisés au laboratoire sur un appareil Philips CM30 avec une tension d'accélération de 300 kV. Les images sont enregistrées via une caméra CCD et traitées dans le logiciel Digital Micrograph. Les échantillons sont préparés par polissage sur du papier abrasif au diamant jusqu'à une épaisseur de quelques microns et sont collés sur une grille en cuivre. Ils sont ensuite attaqués par un faisceau d'ions argon dans un appareil de marque Gatan (Precision Ion Polishing System, PIPS) afin de l'amincir jusqu'à une centaine de nanomètres. Les conditions expérimentales sont les suivantes : l'énergie des ions est de 4 keV, la vitesse de rotation de l'échantillon est de 5 tour/min, et les angles d'attaque par le haut et par le bas sont de 7° . Des traitements de nucléation croissance ont également été réalisés à l'aide d'un porte objet chauffant, prêté par le Service de Recherche en Métallurgie Physique (SRMP) du CEA Saclay. Ce porte échantillon permet d'observer in situ l'évolution des échantillons en fonction de la température dans la gamme 20-780°C. Deux types d'images ont été réalisés en fonction du grandissement. À faible grandissement (moins de $\times 100k$), les images sont prises en champ clair afin d'avoir un meilleur contraste. Avec ce mode d'imagerie, on sélectionne uniquement le faisceau transmis grâce à un diaphragme et les particules sont d'autant plus sombres qu'elles diffractent le faisceau. À plus fort grandissement (jusqu'à $\times 550k$), le mode d'imagerie est appelé Haute Résolution (HR) et l'on observe la figure d'interférence entre le faisceau transmis et le faisceau diffracté. Ce mode permet d'observer les plans cristallins et de calculer les distances inter-réticulaires dans les phases cristallines.

Certains échantillons préparés de la même façon ont été analysés grâce à un MET à balayage (Scanning Transmission Electronic Microscope, STEM) au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN) à Marcoussis grâce à une collaboration avec Ludovic Largeau. Le microscope est un Jeol 2200 FS, équipé d'un correcteur d'aberration sphérique sur la sonde STEM et d'une lentille objectif ultra haute résolution. Ce microscope permet de faire des images dont le contraste dépend du numéro atomique en mode High Angle Annular Dark Field (HAADF). Ce microscope permet également de réaliser des analyses par EDX avec une résolution de quelques nanomètres.

2.3.A.4 Microsonde électronique

Des analyses chimiques quantitatives ont été réalisées sur les verres trempés contenant peu de MoO_3 afin de comparer leurs compositions théorique et réelle¹. Les céramiques de référence et des vitrocéramiques riches en powellite traitées thermiquement ont également été analysées. Ces mesures ont été faites sur la plateforme Camparis de l'Université Pierre et Marie Curie, avec l'aide de Michel Fialin et Frédéric Couffignal, sur un appareil CAMECA SX100 ($U = 15 \text{ kV}$, $I = 4 \text{ nA}$) équipé de quatre spectromètres de rayons X. Les échantillons à analyser ont été préparés de la même façon que pour le MEB. Les composés standards utilisés pour l'étalonnage sont :

- le diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) pour Si et Ca,
- l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) pour Na et Al,
- le nitrure de bore (BN) pour B,
- le métal pur Mo pour Mo,
- un verre aluminosilicaté dopé en terres rares (Gd, Eu, Tb, Tm) ou un cristal $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ pour Gd
- et enfin l'alliage métallique NdCu pour Nd. L'oxygène a été obtenu par différence.

Tous les éléments chimiques présents dans nos échantillons ont pu être dosés. Les ions sodium sont connus pour migrer sous le faisceau ce qui conduit à leur sous estimation systématique. Pour pallier ce problème, une technique consiste à travailler en mode défocalisé. Ce mode a été retenu pour analyser la composition des verres et des verres résiduels. Des fenêtres d'analyse de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ et de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ont été retenues pour l'analyse des verres homogènes (sans cristaux visibles au MEB) et des verres résiduels respectivement. Les tailles des fenêtres pour les verres résiduels sont adaptées à la distribution spatiale des cristaux, cependant le choix des zones d'analyses a parfois été difficile compte tenu de la forte densité de cristaux. C'est pourquoi, nous n'avons pu analyser seulement que quelques verres résiduels. Pour l'analyse des cristaux dans les vitrocéramiques et dans les céramiques de référence, le mode pointé (focalisé) a été retenu afin de ne pas sonder le verre autour des cristaux.

2.3.B Caractérisations spectroscopiques

2.3.B.1 Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La RPE permet de sonder les espèces paramagnétiques qui acquièrent une aimantation proportionnelle au champ magnétique appliqué et orientée dans le même sens. Les éléments paramagnétiques sont des espèces ayant des électrons célibataires tels que les ions de transitions. Le principe de la RPE peut être expliqué simplement par l'effet Zeeman dans le cas d'un système contenant un seul électron célibataire. Lorsqu'un système contenant

1. Ces analyses ne sont pas présentées en détail dans le manuscrit, car le dosage du bore est très complexe en présence de molybdène du fait de l'interférence des pics $\text{B}_{K\alpha}$ (0.185 KeV) et $\text{Mo}_{M\zeta}$ (0.193 keV) [12]. Pour l'échantillon M0g (sans MoO_3), il semble que 20 %mass du B_2O_3 et 30 %mass du Na_2O soient perdus lors de la synthèse. Les pertes des autres éléments se limitent à 5 %mass.

un électron célibataire de spin $s = +\frac{1}{2}$ est soumis à un champ magnétique, il y a levée de dégénérescence des niveaux d'énergies sur 2 états ($2s + 1 = 2$). L'énergie de ces niveaux est donnée par $m_s g \mu_B H$ où $m_s = \pm\frac{1}{2}$ est le nombre quantique de spin, H est l'intensité du champ magnétique, μ_B est le magnéton de Bohr et g est le facteur de Landé caractéristique de l'espèce considérée. La différence d'énergie entre les niveaux sera donc $\Delta E = g \mu_B H$.

Si l'on superpose au champ magnétique une onde électromagnétique de fréquence ν , d'énergie $h\nu$ ou h est la constante de Planck alors l'énergie pourra être absorbée par l'électron se trouvant sur le niveau de plus basse énergie si $\Delta E = h\nu$. On est dans la condition de résonance RPE lorsque :

$$h\nu = g \mu_B H$$

Si l'on adopte une approche quantique et que l'on ne considère que l'interaction Zeeman, l'hamiltonien du système est égal à [13] :

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$$

où \mathbf{g} et \mathbf{H} sont des tenseurs, \mathbf{S} est la matrice de spin de l'espèce considérée et μ_B est le magnéton de Bohr. Les opérateurs quantiques sont hermitiens et il est possible de travailler dans une base où le tenseur \mathbf{g} est diagonal. Dans le cadre de l'étude d'une poudre ou d'un matériau amorphe, les moments magnétiques des espèces paramagnétiques sont orientés de manière aléatoire par rapport au champ magnétique appliqué. Ainsi, le spectre RPE est la somme des transitions RPE dans toutes les directions de l'espace et il n'est pas possible d'attribuer les valeurs de g à une direction de l'espace. Par convention, les valeurs de g sont attribuées de telle sorte que $g_x < g_y < g_z$.

Dans la pratique, d'autres interactions sont présentes, comme l'effet hyperfin dû à l'interaction entre le spin électronique et le spin nucléaire d'un même atome ou ion. Cette interaction modifie la position des niveaux d'énergie et l'hamiltonien du système devient alors :

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + A \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}$$

où A est la matrice des constantes de couplage hyperfin et \mathbf{I} est la matrice de spin nucléaire.

Pour les espèces de spin strictement supérieur à $\frac{1}{2}$, comme les ions Gd^{3+} ($S = \frac{7}{2}$), l'hamiltonien contient un terme supplémentaire lié à l'influence du champ cristallin. De manière générale, on peut décrire le spectre RPE des espèces paramagnétiques ($S \leq 7/2$; $I \leq 7/2$) par l'hamiltonien de spin suivant [14] :

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + A \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + \sum_{k=2,4} \sum_{q=-k}^k B_k^q O_k^q$$

Le dernier terme d'interaction quadripolaire dit de structure fine, lève une nouvelle fois la dégénérescence par rapport l'effet Zeeman et engendre un éclatement observé en champ magnétique nul (Zero Field Splitting (ZFS)). Ce terme dans l'hamiltonien provient de l'influence du champ de ligands autour de l'espèce paramagnétique et des effets de covalence de liaison chimique pour des valeurs de $S > \frac{1}{2}$. Le terme de structure fine apporte ainsi une information sur la symétrie du champ de ligand. Le terme ZFS peut s'exprimer comme une combinaison linéaire d'opérateurs d'ordre k (k terme pair et $k \leq 2S+1$) dans la base des opérateurs de spin S_x , S_y et S_z .

Enfin, les niveaux d'énergies des électrons peuvent être perturbés par le moment magnétique d'un atome ou d'un ion voisin (lorsque son spin nucléaire est non nul), c'est l'interaction super-hyperfine.

Les acquisitions expérimentales sont réalisées au LSI à température ambiante ou à 4 K sur un spectromètre Bruker EMX en bande X ($\nu = 9.8$ GHz), avec une modulation d'amplitude de 3 Gauss et une fréquence de modulation de 100 kHz. Pour des raisons de sensibilité, le signal enregistré est la dérivée première de l'absorbance par rapport au champ magnétique. Dans la suite, les raies RPE seront caractérisées par leur facteur g effectif, noté simplement g , et donné par la relation $g = \frac{h\nu}{\mu_B H}$.

2.3.B.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet l'analyse de l'ordre structural à moyenne distance via la réponse d'une molécule à l'excitation laser. La lumière diffusée est la somme de trois termes, le plus intense correspond à une diffusion élastique (diffusion de Rayleigh) du faisceau incident, les deux autres appelés diffusion de Stokes, sont inélastiques avec une perte ou un gain d'énergie (donc un changement de fréquence). Le changement de fréquence est lié aux vibrations intrinsèques des molécules et permet donc d'attribuer les bandes Raman à une liaison moléculaire dans un certain environnement.

Les spectres Raman sont enregistrés au Service Interdisciplinaire sur les Systèmes Moléculaires et les Matériaux (SIS2M) du CEA Saclay, grâce à une collaboration avec Delphine Neff et Mickaël Bouhier. Le spectromètre utilisé, de marque Renishaw, est équipé d'un laser à 532 nm avec une puissance d'environ 20 mW à température ambiante. La polarisation incidente est contrôlée par le dispositif expérimental et son influence sur les modes de vibrations n'a pas été étudiée dans ce travail. Le microscope associé offre un grossissement jusqu'à $\times 100$, nous avons généralement utilisé l'objectif $\times 50$. Les spectres des céramiques, des verres et des vitrocéramiques sont enregistrés dans le domaine $200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ en utilisant un réseau 1800 traits/mm. Les acquisitions de $3 \times 10 \text{ s}$ se font sur 5 points distants de $2 \text{ }\mu\text{m}$. Pour les vitrocéramiques, des spectres supplémentaires sont enregistrés pour faire ressortir la contribution du verre dans les régions où il n'y a pas de pics liés à la phase powellite ($470\text{-}760$ et $900\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$).

2.3.C Irradiations externes

Nous avons irradié nos échantillons avec des rayons γ et des électrons. Le paramètre principal est la dose totale intégrée par l'échantillon. Cette quantité s'exprime en Gray (Gy) avec la relation $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$. Trois types d'irradiations externes ont été réalisés au cours de ce travail :

- Des irradiations gamma au Centre National des Sciences et Techniques Nucléaires à Sidi-Thabet (Tunisie) sur quelques échantillons tests, grâce à une collaboration avec Arbi Mejri. La source est constituée de 8 crayons de ^{60}Co et est destinée à un usage industriel (principalement pour la stérilisation médicale et la conservation d'aliments). Les échantillons sont irradiés avec une dose totale intégrée entre 10^4 et 10^7 Gy pendant les campagnes d'irradiations commerciales. Il y a donc de nombreuses interruptions lors des irradiations. Le débit de dose varie entre 5 et 50 Gy/min.
- Des irradiations aux électrons de 2.4 MeV produits par un accélérateur Pelletron (SIRIUS, École Polytechnique). Le courant moyen sur l'échantillon est de $12 \mu\text{A}$ et la température de l'échantillon est maintenue en dessous de 60°C grâce à une sole refroidie à l'eau. Une cinquantaine de verres, vitrocéramiques et céramiques ont été irradiés avec des doses totales intégrées entre 10^7 Gy et 2.44×10^9 Gy et un débit de dose de 5 kGy/s environ. Pour des raisons de temps de faisceau la plus forte dose n'a été appliquée qu'à 12 échantillons. Le détail des différentes doses intégrées est donné dans le tableau 2.6.
- Des irradiations aux électrons de 300 keV produits par un MET à un fort débit de dose afin d'étudier la dissolution/amorphisation des cristaux de powellite. Le calcul du débit de dose a été réalisé grâce à une cage de Faraday cylindrique reliée à un pico ampèremètre. La collecte des électrons ne prend pas en compte les électrons réfléchis par la cage (non équipée d'un réflecteur), ce qui entraîne une sous-estimation de 20 % environ du courant traversant l'échantillon. Dans les conditions d'imagerie choisies pour l'étude de l'évolution des particules de powellite, le débit de dose est estimé à 2×10^{11} Gy/s. L'élévation de température dans nos conditions d'imagerie en haute résolution n'est pas connue exactement mais les valeurs trouvées dans la littérature sont faibles ($\leq 10^\circ\text{C}$) [15–17].

Nature	doses appliquées (Gy)
Irradiation β	10^7 ; $2,55 \cdot 10^8$; 10^9 ; $2,44 \cdot 10^9$
Irradiation γ	10^4 ; 10^5 ; 10^6 ; 10^7

Tableau 2.6 – Doses totales intégrées (Gy) appliquées aux verres, vitrocéramiques et céramiques par irradiation externe γ ou β .

2.4 Choix des traitements thermiques

De nombreux traitements thermiques ont été réalisés afin d'optimiser la quantité de powellite cristallisée et également la distribution en taille des cristaux. Dans les paragraphes suivants sont présentées les analyses par

MEB, DRX et Raman qui donnent accès à la distribution en taille des cristaux, à la nature et à la quantité des phases cristallisées. Dans cette partie, les analyses Raman sont seulement utilisées pour vérifier que seule la phase powellite est présente, car cette méthode est plus sensible que la diffraction des rayons X pour détecter la phase Na_2MoO_4 . Afin de comparer la quantité de powellite formée lors des traitements thermiques, nous comparerons l'aire sous les pics de diffraction, calculée selon la méthode présentée page 65.

2.4.A Traitement de nucléation (N)

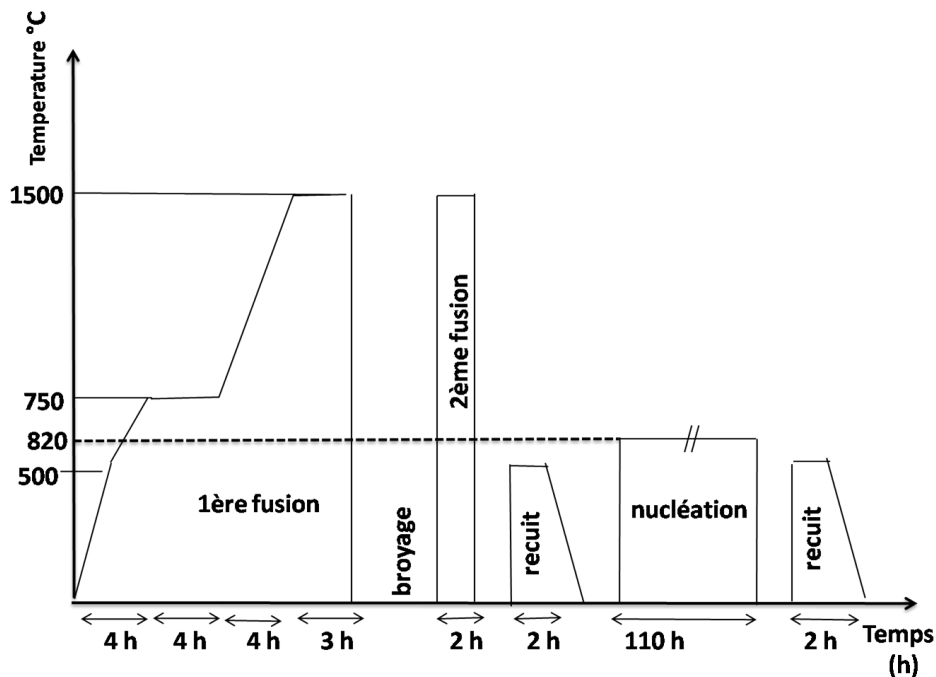


FIGURE 2.5 – Profil thermique utilisé pour la synthèse de vitrocéramiques par traitement de nucléation.

Le premier type de traitement thermique que nous avons étudié est le traitement de nucléation simple. Le schéma temporel de ce traitement est donné sur la figure 2.5. Suite à une étude bibliographique, la température de nucléation choisie est de 820°C. En effet, des températures semblables sont utilisées dans la bibliographie, 820°C dans [10] et 800°C dans [1]. L'étude plus détaillée faite par Orlhac [9] sur la nucléation de la phase CaMoO_4 dans des verres de type R7T7 simplifiés montre que le maximum de la courbe de nucléation est atteint pour une température de 850°C environ.

Plusieurs temps de traitement ont été réalisés. Il semble que dès 2 heures de nucléation à 820°C, le maximum de phase powellite détecté par DRX est atteint. Dans cette étude, nous avons choisi de réaliser un traitement long de 110 heures dans l'espoir d'obtenir une légère croissance des cristaux. Cela nous a également permis d'étudier la cristallisation de surface qui sera présentée dans les chapitres 4 et 5. Les échantillons, préparés selon le protocole présenté sur la figure 2.1 page 59, sont introduits dans le four déjà à 820°C pendant 110

heures puis trempés dans l'air avant d'être recuits 2 heures à 500°C.

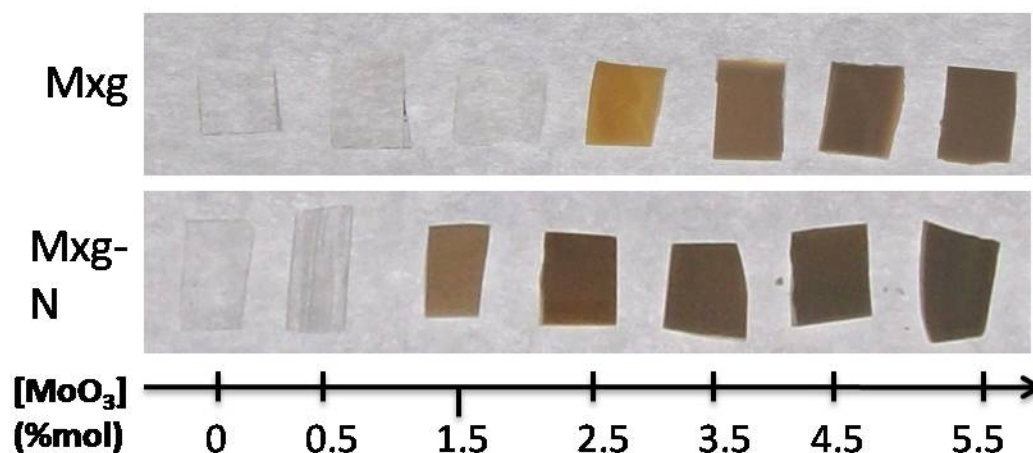


FIGURE 2.6 – Photographies en lumière transmise des échantillons des séries Mxg et Mxg-N. Les échantillons de la série Mxg-N contenant du molybdène sont plus opaques que ceux de la série Mxg non traités thermiquement.

Les photographies des échantillons de la série Mxg avant et après le traitement thermique N sont données sur la figure 2.6. Les échantillons de la série Mxg-N sont plus opaques que ceux de la série Mxg ce qui traduit une augmentation de la concentration ou de la tailles des hétérogénéités (phases séparées ou cristaux) dans les verres.

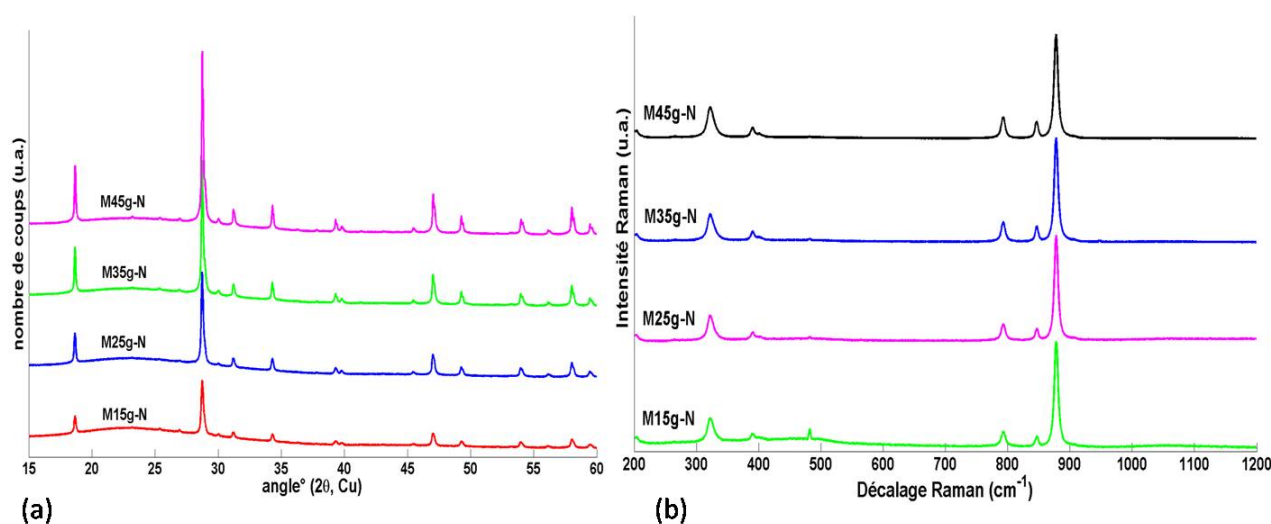


FIGURE 2.7 – (a) Diagrammes de DRX de la série Mxg-N traitée 100 heures à 820 °C (b) spectres Raman normalisés à la raie la plus intense de la série Mxg-N.

Les analyses par DRX (cf. fig. 2.7, (a)) et Raman (cf. fig. 2.7, (b)) montrent que seule la phase powellite cristallise lors du traitement de nucléation. D'autres phases cristallisent depuis les interfaces avec le creuset et l'air, cet aspect sera détaillé au chapitre suivant.

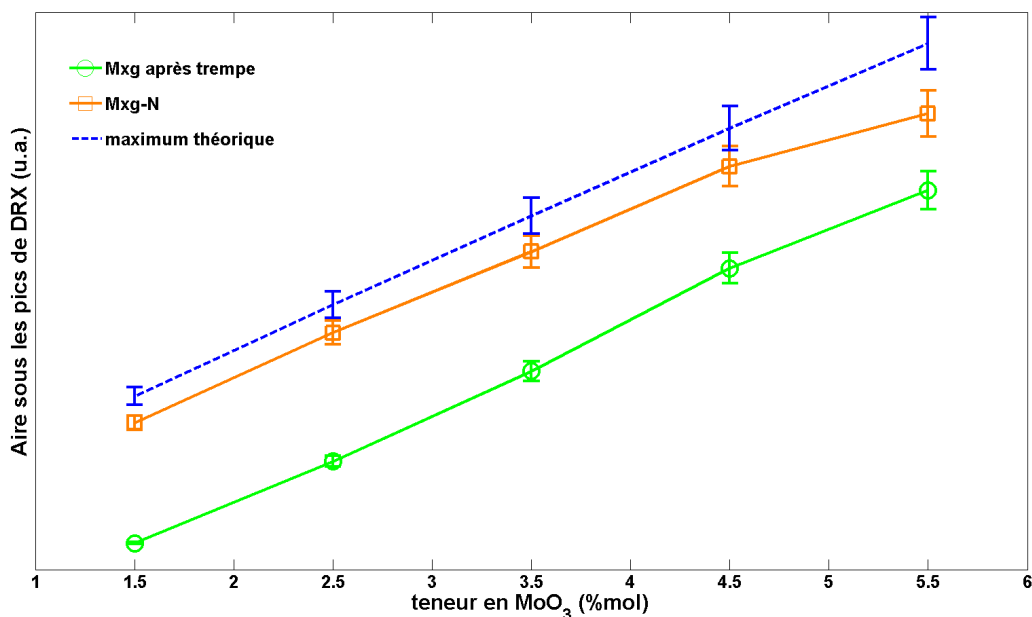


FIGURE 2.8 – Aires sous les pics de diffraction en fonction de la teneur en oxyde de molybdène et du traitement thermique. Le maximum théorique est déduit de l'abaque réalisé pour la quantification (cf. p. 65).

Afin de quantifier l'efficacité de la nucléation, les aires sous les pics de diffraction des échantillons de référence et traités par nucléation sont calculées et données sur la figure 2.8. Ce traitement est donc efficace pour augmenter de façon significative la quantité de powellite cristallisée dans les vitrocéramiques, il sera donc retenu pour la suite de l'étude.

Dans ce travail de thèse, d'autres traitements thermiques (croissance pure, refroidissement lent ...) ont été réalisés et leurs caractéristiques sont données en annexe (cf. annexe D p. 233). Tous ces traitements ont permis de montrer que la température de dissolution des cristaux de powellite est inférieure à la température optimale de croissance. Cette température de dissolution se situe entre 820 et 950°C, valeur qui est en accord avec les résultats obtenus dans la thèse [1] car la dissolution des cristaux de powellite a été observée vers 870°C. C'est pourquoi le second traitement thermique retenu, décrit ci-après, est un traitement complexe comportant trois phases.

2.4.B Traitement de nucléation croissance nucléation (NCN)

Obtenir des vitrocéramiques avec des cristaux micrométriques de powellite et une distribution en taille homogène ne semble pas possible sans dissoudre certains cristaux. Nous avons donc décidé d'essayer d'obtenir des vitrocéramiques avec une distribution hétérogène en taille contenant à la fois des cristaux de taille micrométrique et des cristaux nanométriques tout en ayant la même quantité de powellite cristallisée que celle obtenue par le traitement N. Cette dernière condition est primordiale pour obtenir des verres résiduels de composition

similaire après traitement thermique.

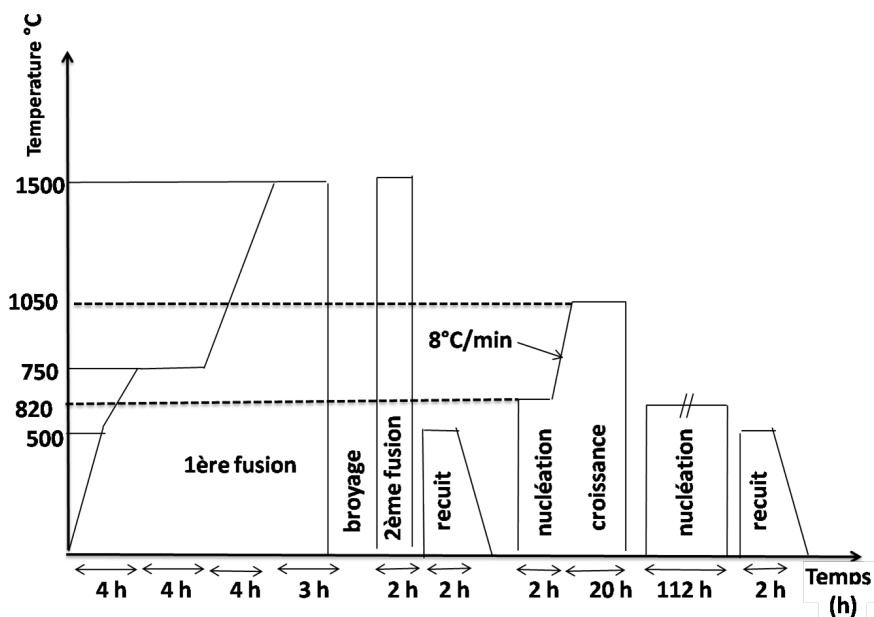


FIGURE 2.9 – Profil thermique utilisé pour la synthèse de vitrocéramiques par le traitement NCN.

Les échantillons, préparés selon le protocole présenté sur la figure 2.1 page 59, sont introduits dans le four déjà à 820°C pendant 2 heures, puis la température du four est montée à 1050°C (à une vitesse de 8°C/min). Après 20 heures à 1050°C, les échantillons sont refroidis dans l'air et remis dans le four déjà à 820°C pour une durée de 112 heures (cf. fig. 2.9). La première phase de nucléation permet d'obtenir le maximum de cristaux avant la phase de croissance. La dernière phase de nucléation permet de recristalliser les cristaux dissous pendant la phase de croissance, sa durée a été choisie pour être équivalente au traitement N (110 heures à 820°C). Les photographies des échantillons de la série Mxg avant et après le traitement thermique NCN sont données sur la figure 2.10. Les échantillons de la série Mxg-NCN sont plus opaques que ceux de la série Mxg.

Les analyses par DRX (cf. fig. 2.11, (a)) et spectroscopie Raman (cf. fig. 2.11, (b)) montrent que seule la phase powellite cristallise en volume lors de ce traitement. Notons que les phases wollastonite et cristobalite cristallisent depuis la surface (cf. chapitres 4 et 5).

L'analyse de l'aire des pics de diffraction, donnée sur la figure 2.12, montre que la quantité de powellite détectée par DRX est équivalente pour les traitements N et NCN. Il semble que le traitement N est légèrement plus efficace pour les faibles teneurs en MoO_3 ($[\text{MoO}_3] \leq 2.5 \text{ \%mol}$).

Ces deux traitements thermiques sont donc les deux traitements retenus pour ce travail thèse, puisqu'ils permettent d'obtenir une quantité de powellite proche du maximum théorique tout en ayant des distributions en taille très diverses. L'analyse détaillée des vitrocéramiques obtenues par ces deux traitements (seuils de cristallisation, microstructure, insertion des terres rares, etc) font l'objet des trois prochains chapitres.

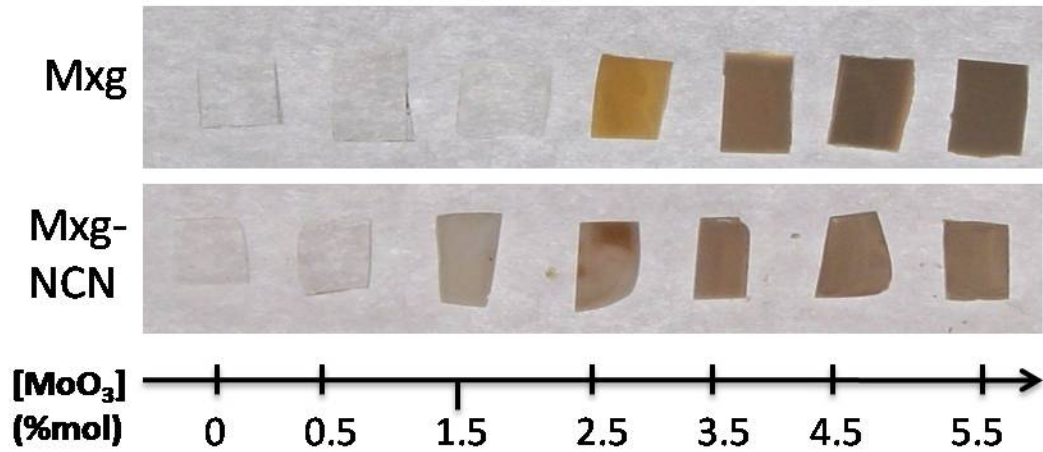


FIGURE 2.10 – Photographies en lumière transmise des échantillons des séries Mxg et Mxg-NCN. Les échantillons de la série Mxg-NCN contenant du molybdène sont plus opaques que ceux de la série Mxg non traités thermiquement.

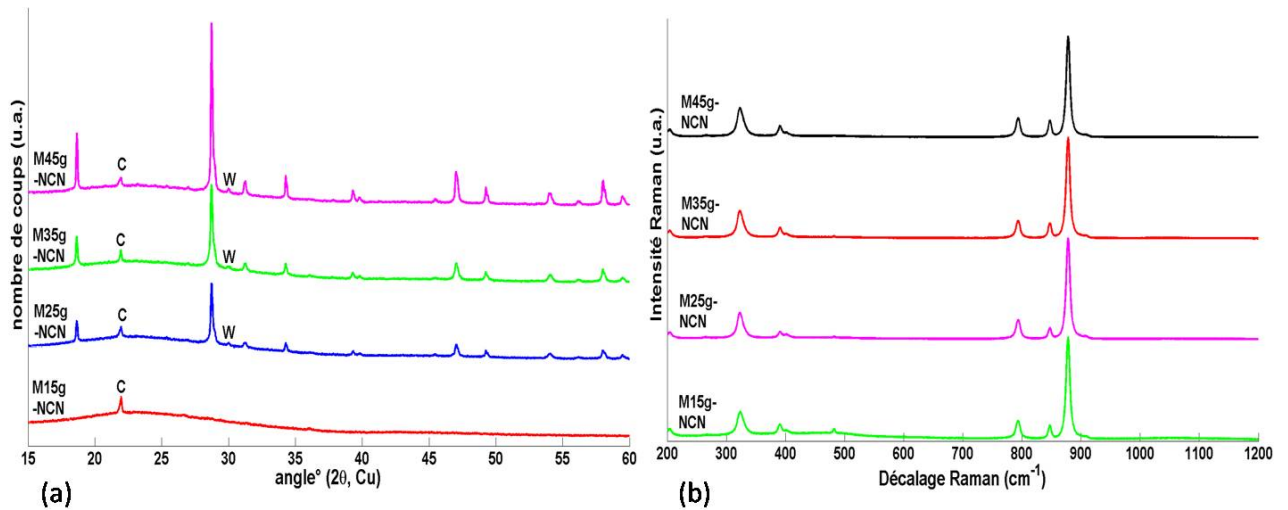


FIGURE 2.11 – (a) Diagrammes de DRX de la série Mxg-NCN traitée 2 heures à 820°C 20 heures à 1050°C et 112 heures à 820°C. Les pics non indexés correspondent à la powellite. C : cristobalite, W : wollastonite (phases de surface), (b) spectres Raman de la même série normalisés à la raie la plus intense.

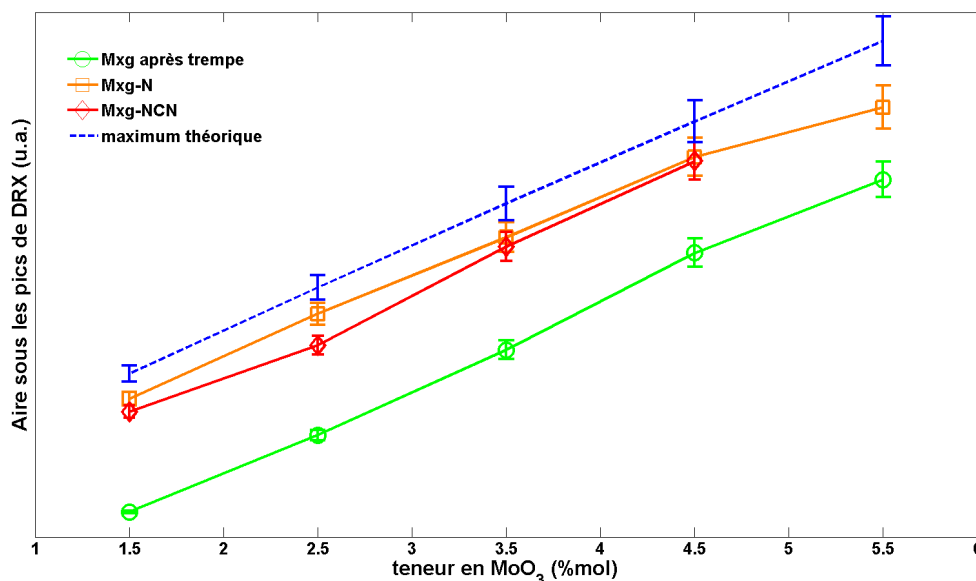


FIGURE 2.12 – Aires sous les pics de diffraction en fonction de la teneur en oxyde de molybdène et du traitement thermique. Le maximum théorique est déduit de l'abaque réalisé pour la quantification (cf. p. 65).

Conclusions du chapitre 2

Ce chapitre a permis de détailler l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées dans ce travail de thèse.

Les résultats des traitements thermiques de nucléation montrent que la powellite cristallise dès 0.5 %mol en MoO₃. Les différents traitements thermiques testés, ont permis d'optimiser les paramètres afin d'obtenir des vitrocéramiques avec des distributions en taille de cristaux variées tout en obtenant une quantité similaire de phase powellite afin d'obtenir un verre résiduel similaire dans tous les échantillons.

Les trois prochains chapitres présentent les analyses structurales et spectroscopiques des séries de vitrocéramiques après la trempe et après les traitements thermiques retenus. Les deux objectifs principaux sont l'étude de l'influence de la teneur en MoO₃ et en terres rares sur la cristallisation de la phase powellite (chapitres 3 et 4) et l'étude de l'insertion des terres rares dans la structure powellite (chapitre 5) par des méthodes spectroscopiques.

Références

- [1] C. Mendoza. *Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées terres rares. Application au comportement à long terme des matrices de confinement des déchets nucléaires*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2010.
- [2] N. Chouard. *Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [3] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard, and G. Calas. Raman study of β - irradiated glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 243 :268–272, 1999.
- [4] M. Magnin. *Étude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [5] D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, and D. Neuville. Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO_3 by MAS -NMR and Raman spectroscopies. *J. Nucl. Mater.*, 396 :94–101, 2010.
- [6] E. Malchukova, B. Boizot, D. Ghaleb, and G. Petite. β -Irradiation effects in Gd-doped borosilicate glasses studied by EPR and Raman spectroscopies. *J. Non-Cryst. Solids*, 352 :297–303, 2006.
- [7] E. Malchukova and B. Boizot. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses under ionizing radiation. *Mat. Res. Bull.*, 45 :1299–1303, 2010.
- [8] P. Loiseau. *Contribution à l'étude de vitrocéramiques et de céramiques à base de zirconite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) destinées au confinement de radionucléides à vie longue*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2001.
- [9] X. Orlhac. *Étude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme*. PhD thesis, Université de Montpellier II, 1999.
- [10] N. Henry, P. Deniard, S. Jobis, R. Brec, C. Fillet, F. Bart, A. Grandjean, and O. Pinet. Heat treatment versus microstructure in molybdenum-rich borosilicates. *J. Non-Cryst. Solids*, 333 :199–205, 2004.
- [11] X. Orlhac, C. Fillet, P. Deniard, A.M. Dulac, and R. Brec. Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the Rietveld method. *J. Appl. Crystallogr.*, 34 :114–118, 2001.
- [12] E. Brackx, B. Pelloux, C. Merlet, O. Dugne, and S. Schuller. Quantification of boron by EPMA in nuclear glasses. In *Journées plénières du GNR MATINEX 2011*, 2012.
- [13] A. Weil, J. Bolton, and J. Wertz. *Electron Paramagnetic Resonance*. Wiley Interscience, 1994.
- [14] K. W. H. Stevens. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare-earth ions. *Proc. Phys. Soc.*, 65 :209–215, 1952.
- [15] S. Utsunomiya, S. Yudinsev, L.M. Wang, and R.C. Ewing. Ion-beam and electron-beam irradiation of synthetic britholite. *J. Nucl. Mater.*, 322 :180 – 188, 2003.
- [16] D. Kinser and L. Hench. Hot stage transmission electron microscopy of crystallisation in a lithia-silicate glass. *J. Mater. Sci.*, 5 :369–373, 1970.

- [17] E.R. Vance, C.D. Cann, and P.G. Richardson. Electron irradiation-induced amorphism of some silicates. *Radiat. Eff. Defects Solids*, 98 :71–81, 1986.

Chapitre

3

Étude de l'effet de l'ajout de MoO_3 sur la cristallisation des vitrocéramiques

3.1 Étude des échantillons coulés sur plaque	80
3.1.A Morphologie, taille et répartition des cristaux	80
3.1.B Nature des phases cristallisées	84
3.2 Étude des échantillons après traitement de nucléation (N)	88
3.2.A Morphologie, taille et répartition des cristaux	88
3.2.B Nature des phases cristallisées et quantification	90
3.2.C Cristallisation de surface	93
3.2.D Étude de la nucléation par MET	95
3.3 Étude des échantillons après traitement de nucléation, croissance et nucléation (NCN)	97
3.3.A Morphologie, taille et répartition des cristaux	98
3.3.B Nature des phases cristallisées et quantification	99
3.4 Discussion du chapitre 3	103
Conclusions du chapitre 3	106
Références	107

Ce chapitre est consacré à l'étude détaillée de la microstructure des échantillons des séries Mxg , Mxg-N et Mxg-NCN . Ces séries permettent d'étudier l'impact de la teneur en oxyde de molybdène sur la cristallisation de la phase powellite. Les résultats présentés dans ce chapitre concernent l'étude de la morphologie et de la répartition des cristaux par imagerie ainsi que l'analyse des phases cristallisées par DRX et Raman. Chaque partie est dédiée à une série afin de comparer l'influence de chaque traitement thermique (coulée sur plaque, nucléation ou nucléation croissance). Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication [1].

3.1 Étude des échantillons coulés sur plaque

Dans cette première partie, nous présenterons l'étude de la microstructure des échantillons de la série Mxg coulés sur plaque.

3.1.A Morphologie, taille et répartition des cristaux

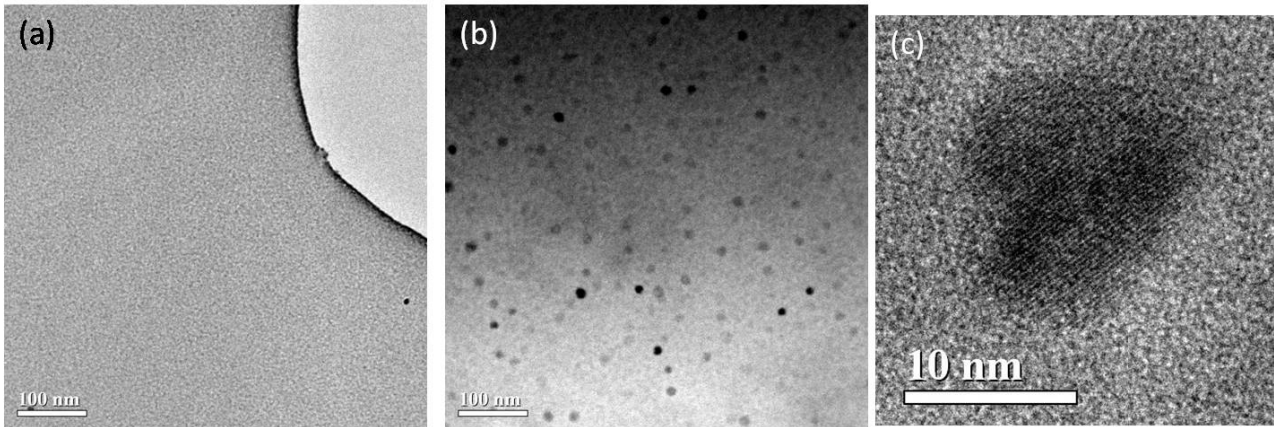


FIGURE 3.1 – Clichés MET d'échantillons de la série Mxg coulés sur plaque. (a) Cliché de M05g , l'échantillon est homogène. (b) Cliché de M15g , l'échantillon contient des cristaux de powellite. (c) Cliché haute résolution d'une particule cristalline de CaMoO_4 dans M15g .

Dans cette série, non traitée thermiquement, l'analyse de la morphologie des cristaux est principalement réalisée par MET car la taille des cristaux varie de 5 nm à 1 μm . Les clichés MET représentés sur la figure 3.1 montrent que la solubilité de MoO_3 se situe entre 0.5 et 1.5 %mol. En effet, l'échantillon M05g coulé sur plaque est homogène, alors que l'échantillon M15g contient de nombreuses particules dont le diamètre varie entre 10 et 15 nm. Dans l'échantillon M15g , la répartition des particules est homogène en volume et leur taille varie peu. Le seuil de cristallisation du MoO_3 est cohérent avec les limites de solubilité de MoO_3 dans des verres aluminoborosilicatés similaires reportés dans la littérature [2, 3]. Les analyses par haute résolution (cf. fig. 3.1, (c)) montrent que ces particules sont cristallines. Le calcul des distances inter réticulaires à l'aide de

transformées de Fourier correspond bien à la structure powellite.

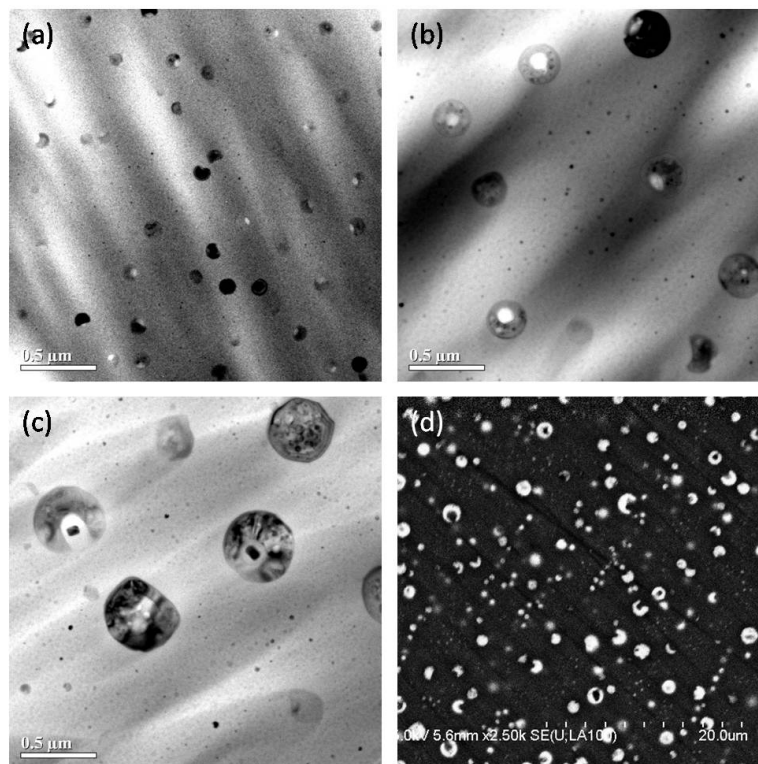


FIGURE 3.2 – Clichés MET (a,b,c) et MEB (d) d'échantillons de la série Mxg coulés sur plaque. (a) M25g, (b) M35g, (c) M45g, (d) M55g. Tous les échantillons contiennent des globules hétérogènes (0.1-1 μm) riches en powellite et molybdène et une deuxième population de particules homogènes de powellite (5-100 nm).

Lorsque la concentration en MoO_3 augmente, une nouvelle microstructure est observée. En effet, bien que la répartition des particules soit relativement homogène en volume, plusieurs populations de particules sont présentes. À partir de 2.5 %mol, des globules non homogènes se sont formés pendant la synthèse (cf. fig. 3.2). La géométrie de ces globules laisse penser qu'un phénomène de séparation liquide-liquide a eu lieu pendant la trempe. Leur géométrie est singulière car elle n'est pas simplement sphérique comme les globules généralement présents dans des verres refroidis lentement ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) ayant subi une séparation de phase [3]. La plupart des globules comportent une cavité qui apparaît en blanc sur les clichés MET de la figure 3.2 et de nombreuses hétérogénéités cristallines. Le diamètre de ces globules augmente avec la teneur initiale en MoO_3 et varie de 100 nm pour l'échantillon M25g (cf. fig. 3.2(a)) à environ $1 \mu\text{m}$ pour les plus gros globules présents dans l'échantillon M55g (cf. fig. 3.2(d)). L'étude haute résolution de ces globules séparés montre qu'ils sont cristallins et composés majoritairement de powellite et d'inclusions cristallines de petites tailles (5-10 nm). L'analyse de ces inclusions est difficile du fait de leur petite taille et du petit nombre de particules observables. La distance inter-réticulaire la plus souvent observée est de $2.2 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Nous avons considéré comme candidats possibles : Mo (cubique), MoO_2 (tétragonal), MoO_3 (monoclinique et orthorhombique) car l'analyse par EDX montre que les inclusions sont riches en élément Mo (cf. fig. 3.4). D'après l'analyse des fiches JCPDS de ces candidats, le corps pur Mo

dans le système cubique a une raie dont l'intensité relative est de 100 % avec une distance inter réticulaire de 2.225 Å. Les autres composés n'ont pas de raies avec une probabilité suffisante dans la gamme déterminée par MET haute-résolution. En revanche, la présence de Mo cubique est peu probable puisque les échantillons ont été préparés sous atmosphère neutre [4]. Il est donc possible que ces inclusions très riches en molybdène soient des oxydes dont la stœchiométrie est plus complexe [5].

La deuxième population est composée de particules beaucoup plus petites dont le diamètre augmente également avec la teneur en MoO_3 mais ne dépasse pas 100 nm. L'étude haute résolution montre que ce sont des particules de powellite qui semblent être homogènes. Leur morphologie est similaire à la particule de la figure 3.1, (c). L'étude détaillée de la morphologie des particules suggère que les processus de cristallisation de la phase powellite sont différents pour chaque population. Les particules de powellite de taille inférieure à 50 nm sont homogènes, il semblerait qu'elles aient cristallisé par un mécanisme de nucléation classique homogène ou hétérogène (sur des infondus de MoO_3 par exemple). La cristallisation de powellite dans les sphérules de taille comprise entre 80 nm et 1 μm semble avoir eu lieu suite à un phénomène de séparation de phase liquide-liquide, au sein d'une phase très enrichie en Mo, Ca et O.

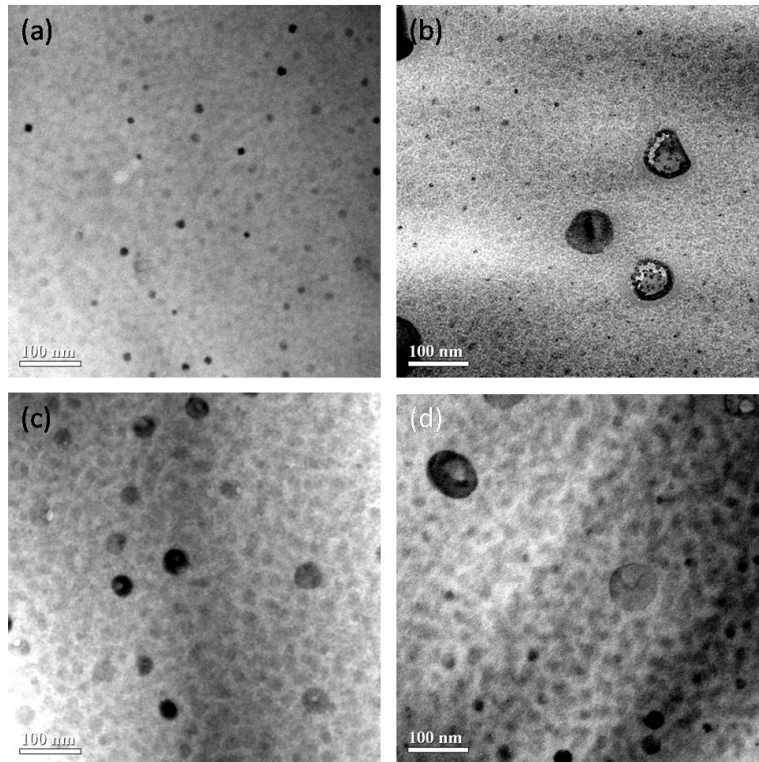


FIGURE 3.3 – Clichés MET d'échantillons de la série Mxg coulés sur plaque. (a) M15g, (b) M25g, (c) M35g, (d) M45g.

Les clichés MET à plus fort grandissement des échantillons de la série Mxg sont donnés sur la figure 3.3. Tous les verres résiduels semblent hétérogènes. L'échelle de cette séparation de phase semble augmenter avec la

teneur en MoO_3 (cf. fig. 3.3). Cependant, il est difficile de savoir si ces hétérogénéités sont liées à la structure même du verre, à la préparation de la couche mince pour l'observation par MET ou encore à l'irradiation par le faisceau d'électrons. Certains auteurs ont montré que l'exposition au faisceau d'électrons peut texturer le verre et entraîner une séparation de phase [6, 7].

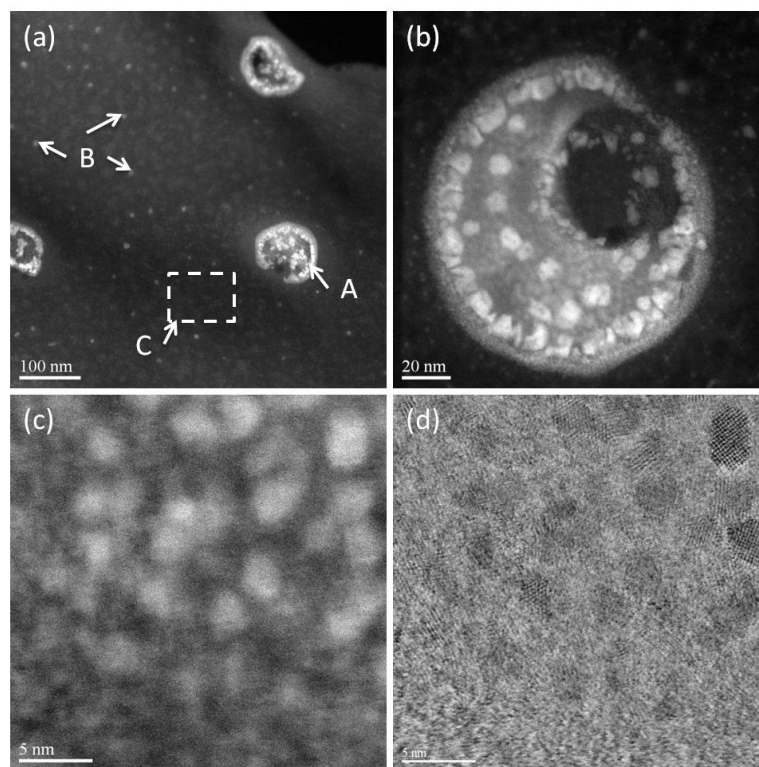


FIGURE 3.4 – Clichés STEM-HAADF (a,b,c) et HR (d) de l'échantillon M25g coulé sur plaque. (a) A : globule riche en phase CaMoO_4 et inclusions enrichies en Mo, B : particules de CaMoO_4 de 5-10 nm de diamètre, C : verre résiduel très appauvri en Mo et Ca. (b) Zoom sur un globule hétérogène riche en powellite de 200 nm de diamètre. (c) zoom dans le cliché (b), les inclusions riches en Mo apparaissent en clair. (d) Cliché HR correspondant au cliché (c), les inclusions riches en Mo sont cristallines.

Une analyse par STEM et EDX a été réalisée sur l'échantillon M25g afin d'étudier plus en détail la composition des sphérules hétérogènes et celle du verre résiduel. Les clichés STEM sont donnés sur la figure 3.4, le contraste des clichés HAADF dépend du numéro atomique, les éléments lourds y apparaissent en clair. Dans cet échantillon, plusieurs régions ont été analysées par STEM-HAADF et EDX. Les globules, notés A sur la figure 3.4, (a), sont très riches en éléments lourds. Les contrastes visibles dans les globules dénotent des hétérogénéités dans la composition chimique (cf. fig. 3.4, (b,c)). Les analyses EDX montrent que les parties les plus claires du globule sont très enrichies en élément Mo par rapport au reste du globule qui lui est riche en Ca, Mo et O. Ces inclusions sont bien cristallines (cf. fig. 3.4, (d)) comme mentionné plus haut. Ces analyses sont cohérentes avec les observations haute résolution qui montrent que le globule est majoritairement composé de la phase powellite. Les particules de type B (cf. fig. 3.4, (a)) apparaissent en clair et sont riches en Mo et Ca, ce qui est compatible avec l'analyse haute résolution qui montre que ce sont des cristaux de powellite. Enfin, le verre

résiduel noté C ne contient plus de molybdène détectable par EDX. Il semble que très peu de molybdène soit dissous dans le réseau vitreux.

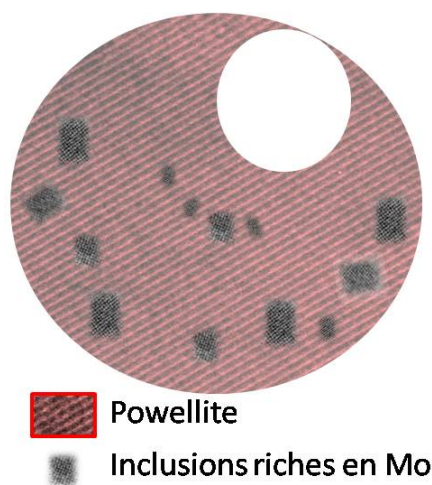


FIGURE 3.5 – Structure des globules de phase séparée présents dans l'échantillon M25g d'après les analyses STEM et haute résolution. Les globules sont majoritairement constitués de la phase CaMoO_4 et comportent des inclusions riches en molybdène.

Grâce aux analyses par microscopie électronique nous pouvons proposer une structure pour les globules de phase séparée présents dans les échantillons coulés sur plaque à partir d'une teneur en MoO_3 de 2.5 %mol. L'étude détaillée des globules séparés présents dans l'échantillon M25g montre qu'ils sont majoritairement constitués de la phase CaMoO_4 et qu'ils comportent des inclusions riches en molybdène comme illustré sur la figure 3.5. Les observations par MET et MEB des échantillons M35g, M45g et M55g (cf. fig. 3.2) laissent penser que les globules séparés ont une structure semblable dans tous les échantillons de la série Mxg.

3.1.B Nature des phases cristallisées

Les analyses par microscopie mettent en évidence la présence de cristaux de powellite dans les échantillons de la série Mxg pour $[\text{MoO}_3] \geq 1.5$ %mol. Afin de vérifier que la phase CaMoO_4 est la seule phase cristallisée, des analyses par DRX et spectroscopie Raman ont été réalisées.

Les diagrammes de DRX des échantillons coulés sur plaque de la série Mxg sont donnés sur la figure 3.6. Tous les pics détectés par cette méthode sont attribués à la phase CaMoO_4 (fiche JCPDS 01-077-2238). Comme pour les observations par MET, la cristallisation de la powellite apparait pour $[\text{MoO}_3] \geq 1.5$ %mol. La DRX ne permet pas d'analyser la composition des inclusions puisque cette phase n'est pas détectée du fait de sa faible concentration.

L'analyse des paramètres de maille a été réalisée par ajustement du profil total par contrainte de maille ("Pattern Matching") à partir des diagrammes de DRX à l'aide du logiciel Fullprof. Les évolutions des paramètres de maille a et c de la structure powellite qui a cristallisé dans la série Mxg sont respectivement reportées

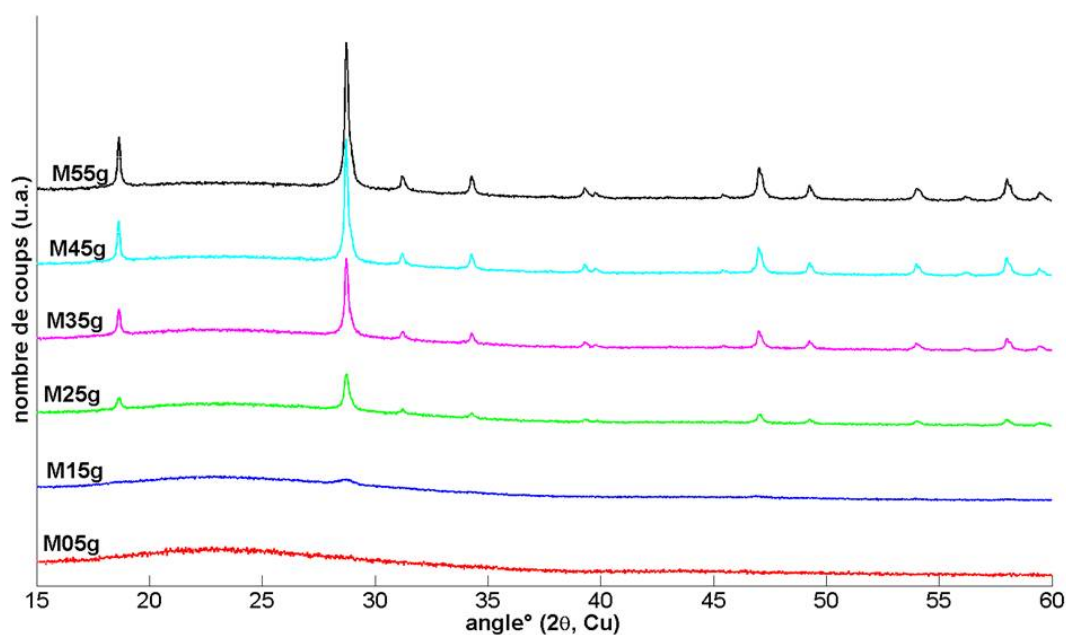


FIGURE 3.6 – Diagrammes de DRX des échantillons coulés sur plaque de la série Mxg. Tous les pics de diffraction sont attribués à la phase CaMoO_4 (fiche JCPDS 01-077-2238).

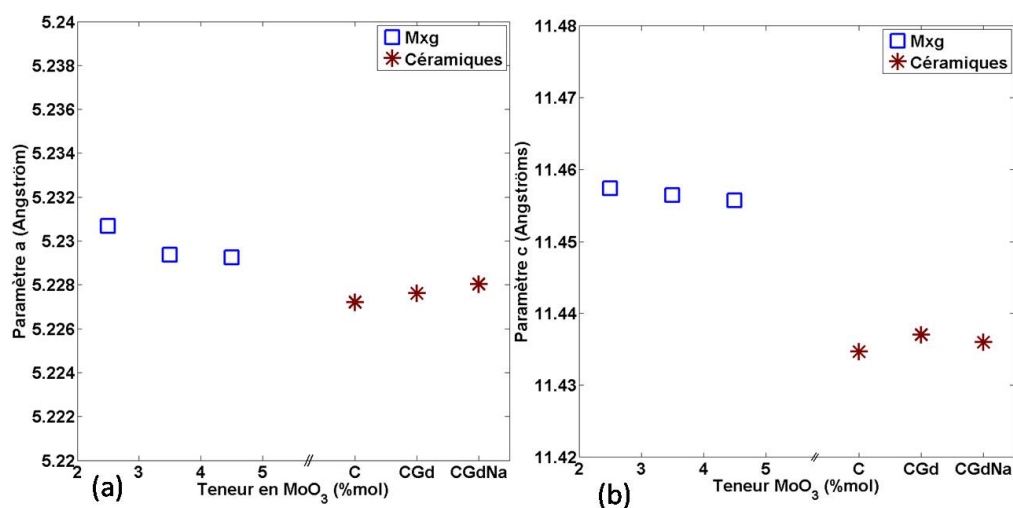


FIGURE 3.7 – Paramètres de maille de la phase powellite formée dans les échantillons de la série Mxg coulée sur plaque. Les paramètres de maille des céramiques C, CGd et CGdNa sont également reportés. (a) paramètre a = b. (b) paramètre c.

sur les figures 3.7(a) et (b). Les valeurs des paramètres de maille obtenues pour les céramiques de référence C, CGd et CGdNa sont également reportées sur ces figures. Les paramètres de maille des céramiques synthétisées lors de ce travail ($a = 5.227 \text{ \AA}$ et $c = 11.43 \text{ \AA}$ pour la céramique non dopée C) sont conformes aux valeurs reportées dans la littérature [8–12]. En revanche, les valeurs des paramètres de maille de la powellite présente dans les vitrocéramiques sont supérieures à celles de la powellite obtenue par frittage et cette tendance est beaucoup plus marquée pour le paramètre c ($+0.03 \text{ \AA}$) que pour le paramètre a ($+0.002 \text{ \AA}$). Un écart similaire sur le paramètre c entre des cristaux de powellite obtenus par frittage et après cristallisation dans une vitrocéramique a déjà été reporté dans la littérature [12].

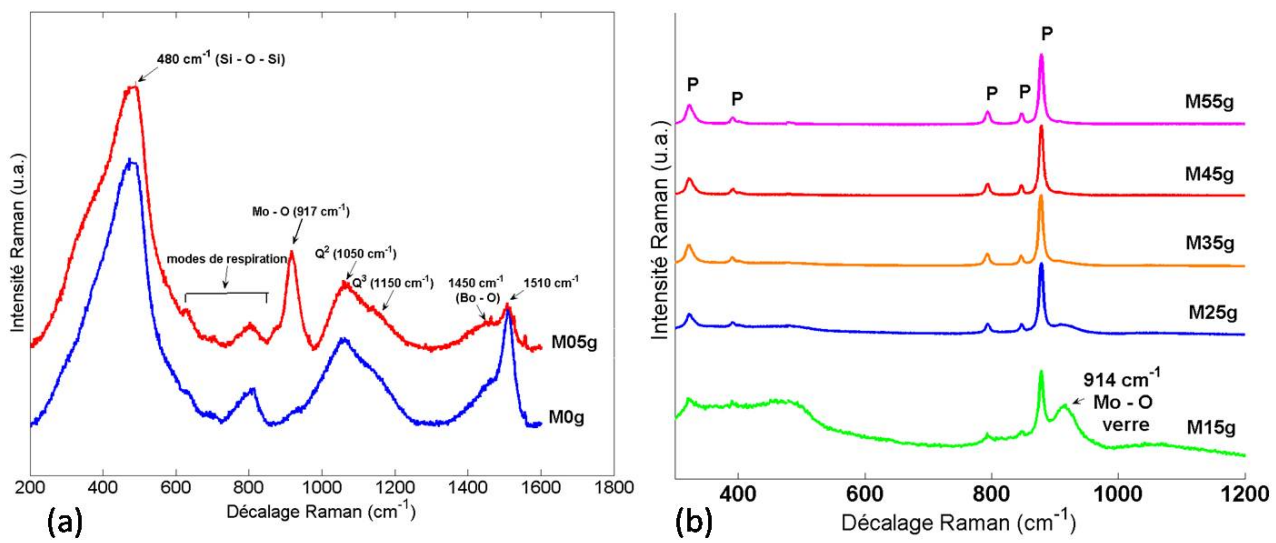


FIGURE 3.8 – Spectres Raman des échantillons coulés sur plaque de la série Mxg. (a) Échantillons non cristallisés. Une ligne de base a été retirée pour éliminer la contribution de la diffusion Rayleigh et les spectres sont normalisés à la raie à 480 cm^{-1} . (b) Échantillons contenant la phase powellite. Les spectres sont normalisés à la raie la plus intense. P : phase CaMoO_4 .

Les spectres Raman des échantillons amorphes de la série Mxg avec et sans oxyde de molybdène sont représentés sur la figure 3.8, (a) et sont composés de plusieurs raies. L'intensité de la raie autour de 350 cm^{-1} augmente avec l'ajout de MoO_3 , elle est attribuée aux modes de flexions des liaisons Mo - O des tétraèdres de MoO_4^{2-} dilués dans le verre [13]. La raie à 480 cm^{-1} est généralement attribuée aux modes de vibrations angulaires des liaisons Si-O-Si [14]. Les raies comprises entre 600 cm^{-1} et 840 cm^{-1} sont appelées modes de respiration et sont dues à différentes contributions. La faible bande à 630 cm^{-1} peut être attribuée aux modes de respiration des anneaux de type métaborate ou danburite [15, 16] ou aux vibrations d'anneaux à trois membres $(\text{Si} - \text{O})_3$ [17, 18]. Les bandes entre 750 et 850 cm^{-1} résultent des elongations de structures Si-O-Si ou des modes de vibration des anneaux boratés [15].

La raie à 917 cm^{-1} présente uniquement sur les spectres des verres contenant du MoO_3 correspond aux modes de vibration d'elongation symétrique des liaisons Mo - O des tétraèdres de MoO_4^{2-} dilués dans le verre [19, 20].

Cette raie se déplace en fonction de l'environnement du molybdène. D. Caurant et al. [20] ont étudié des verres dans les systèmes SiO_2 - CaO - MoO_3 et SiO_2 - Na_2O - MoO_3 et ont montré que la raie du molybdène dilué dans le verre se déplace de 923 cm^{-1} à 902 cm^{-1} lorsque l'on remplace le calcium par le sodium dans les verres. Il semble donc que l'environnement du molybdène dans notre verre soit mixte, les tétraèdres MoO_4^{2-} semblent être compensés par les deux cations Na^+ et Ca^{2+} .

La bande comprise entre 850 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} est la somme des contributions de plusieurs espèces. Cette bande est classiquement attribuée aux modes d'élongation des espèces Q^n (unités SiO_4 avec n oxygènes pontants) [21, 22]. La bande à 1050 cm^{-1} pourrait être attribuée aux espèces Q^2 alors que la bande à 1150 cm^{-1} pourrait être attribuée aux espèces Q^3 [21]. Enfin, la bande à 1450 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons B - O [23].

Dans tous les échantillons de la série Mxg une raie intense apparaît à 1510 cm^{-1} . Les évolutions de cette raie en fonction de la composition des verres ne présentent pas de tendance particulière. De plus, les spectres de certains échantillons tests de même composition, synthétisés auparavant, ne présentent pas cette raie. Elle pourrait être due à une mauvaise décarbonatation lors du processus de synthèse, mais le même profil thermique a été utilisé pour toutes les synthèses et la raie principale de nombreux carbonates se situe vers 1100 cm^{-1} [24]. Une pollution de synthèse ou de surface (lors de la découpe ou du polissage) peut être en cause, cette raie pourrait notamment être liée à la luminescence d'une impureté. Elle pourrait éventuellement être attribuée à la bande G du carbone [25] mais l'identification exacte de cette raie n'a pas pu être faite. Nous ne discuterons donc pas de cette raie Raman dans la suite.

Les pics attribués aux vibrations internes des tétraèdres MoO_4^{2-} dans la phase powellite sont observables sur les spectres Raman à partir de 1.5 %mol en MoO_3 (cf. fig. 3.8, (b)).

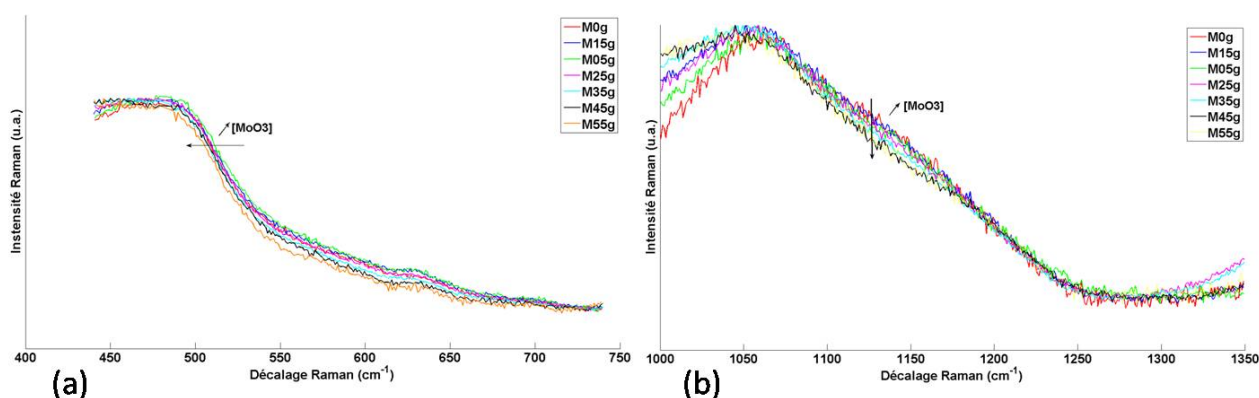


FIGURE 3.9 – Spectres Raman des échantillons de la série Mxg normalisés. (a) Région des modes de vibration et d'élongation des liaisons Si-O-Si. Les spectres sont normalisés à la raie à 480 cm^{-1} . (b) Région des Q^n . Les spectres sont normalisés au maximum de la région $1000\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$.

Afin de comparer la structure du verre résiduel en fonction de la teneur en MoO_3 , les spectres normalisés des régions des modes de vibration et d'élongation des liaisons Si-O-Si sont donnés sur la figure 3.9, (a). La

comparaison des spectres est délicate car les bandes du verre sont influencées par les pics intenses de la phase powellite. Néanmoins, nous pouvons déduire qu'il n'y a pas de modification importante avec l'ajout de MoO_3 , notamment dans la région des modes de respiration des borates. D'après les spectres Raman, il ne semble donc pas y avoir de mode associé à la démixtion du verre résiduel liée au bore. De même, il est difficile d'évaluer l'évolution de la région des Q^n ($850\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$) en fonction de la teneur en MoO_3 (cf. fig. 3.9, (b)). Il semble donc qu'il n'y ait pas d'évolution significative avec l'augmentation de la teneur en MoO_3 . Les mêmes conclusions ont été obtenues pour la série Mxg1.

Dans cette partie, la spectroscopie Raman est également utilisée pour détecter la présence de phases molybdates cristallisées, car cette technique est plus sensible que la DRX. Elle peut, dans certains cas, révéler la présence de la phase Na_2MoO_4 , alors qu'elle n'était pas détectée par DRX [12]. Elle sera également utilisée dans les chapitres 5 et 6 pour étudier l'évolution de l'ordre à moyenne distance dans le verre résiduel en fonction des traitements thermiques, de l'irradiation et de l'insertion des terres rares dans la structure de la powellite.

La cristallisation de la powellite dans les échantillons de la série Mxg a lieu pour des concentrations supérieures ou égales à 1.5 %mol. Ce seuil de cristallisation est déduit des trois techniques utilisées (MET, DRX et Raman). De plus, la phase Na_2MoO_4 n'est pas détectée.

3.2 Étude des échantillons après traitement de nucléation (N)

Cette partie est consacrée à l'étude des vitrocéramiques obtenues par traitement de nucléation. Elle concerne principalement la cristallisation du cœur et des surfaces des échantillons de la série Mxg-N obtenue par un traitement de 110 heures à 820°C (cf. § 2.4.A p. 71). Des études sur les effets de la température de nucléation par MET et une étude de nucléation in situ sous faisceau MET ont également été réalisées sur l'échantillon M25g. Ces analyses permettent de mieux comprendre l'évolution des différentes populations de particules de powellite observées dans les échantillons coulés sur plaque.

3.2.A Morphologie, taille et répartition des cristaux

Les clichés MET et MEB du cœur des échantillons de la série Mxg-N sont donnés sur la figure 3.10. Après un traitement de 110 heures à 820°C , tous les échantillons avec du molybdène contiennent des cristaux de powellite en volume, dont la morphologie, la taille et la répartition dépendent de la teneur initiale en MoO_3 . Deux morphologies sont observées en accord avec la littérature (cf. § 1.2.B.3 p. 29). D'une part, des aiguilles dendritiques à section cruciforme dont la longueur peut aller jusqu'à $20\text{ }\mu\text{m}$ sont réparties de façon éparse dans l'échantillon M05g-N (cf. fig. 3.10 et 3.11). D'autre part, dans les échantillons contenant plus de MoO_3 , les cristaux de powellite sont répartis de façon homogène en volume, essentiellement sous forme de bipyramides à base carrée. Plus la teneur initiale en MoO_3 et CaO augmente, plus les cristaux de powellite sont gros et répartis

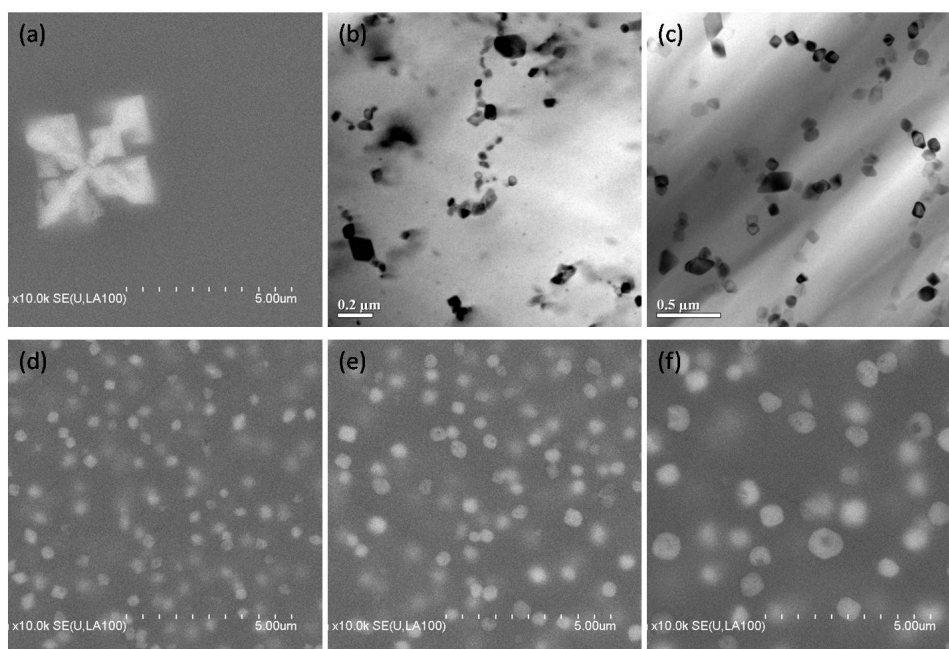


FIGURE 3.10 – Clichés MEB (a,d,e,f) en électrons rétrodiffusés et MET (b,c) du cœur des échantillons de la série Mxg-N traités 110 heures à 820°C. (a) M05g-N, (b) M15g-N, (c) M25g-N, (d) M35g-N, (e) M45g-N, (f) M55g-N.

de façon homogène. En effet, la taille moyenne des bipyramides varie de 50 nm (dans M15g-N) à 600 nm (dans M55g-N) environ et la distribution en taille s'homogénéise lorsque la teneur en MoO_3 augmente. De plus, les cristaux de powellite forment des chaînettes dans les échantillons M15g-N et M25g-N, alors qu'ils sont répartis plus aléatoirement dans les échantillons M35g-N, M45g-N et M55g-N. Par rapport aux échantillons coulés sur plaque, une seule population de cristaux est présente et la taille moyenne de ces cristaux après traitement thermique semble être corrélée à la taille des globules séparés présents dans les échantillons coulés sur plaque. La population des petits cristaux de powellite présents après la coulée n'est plus visible, ces derniers se sont vraisemblablement dissous au profit de la croissance des globules de phase séparée.

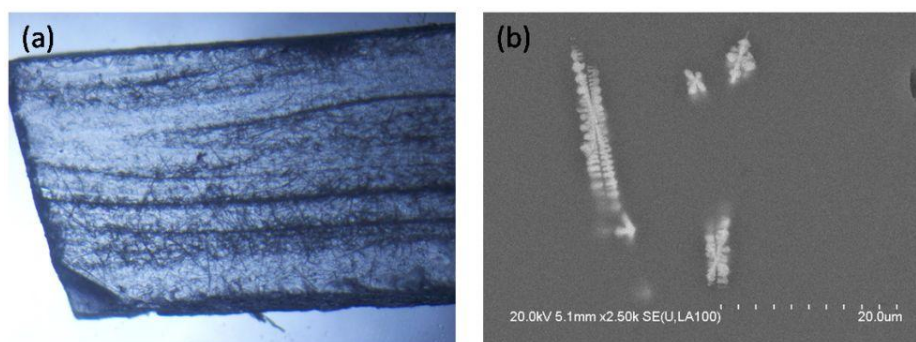


FIGURE 3.11 – (a) Observation par loupe binoculaire de l'échantillon M05g-N après 110 heures à 820°C. (b) Cliché MEB en électrons rétrodiffusés de dendrites de powellite dans l'échantillon M05g-N.

L'échantillon M05g-N n'est pas homogène à l'œil nu car des trainées opaques horizontales sont visibles (cf. fig. 3.11, (a)). Ces zones opaques contiennent les dendrites de powellite (cf. fig. 3.11, (b)).

Remarque : à l'œil nu les autres échantillons en tranches d'environ 1 mm d'épaisseur sont opaques et homogènes, mais des hétérogénéités d'opacité sont visibles sur les lames minces ($20\ \mu\text{m}$) utilisées pour les observations MET. Ces hétérogénéités peuvent provenir d'hétérogénéités de compositions chimiques du liquidus ou de variations locales de la vitesse de refroidissement. Nous ne pouvons donc pas comparer les densités de cristaux entre les échantillons mais seulement leur morphologie et leur répartitions à petite échelle (sur quelques μm).

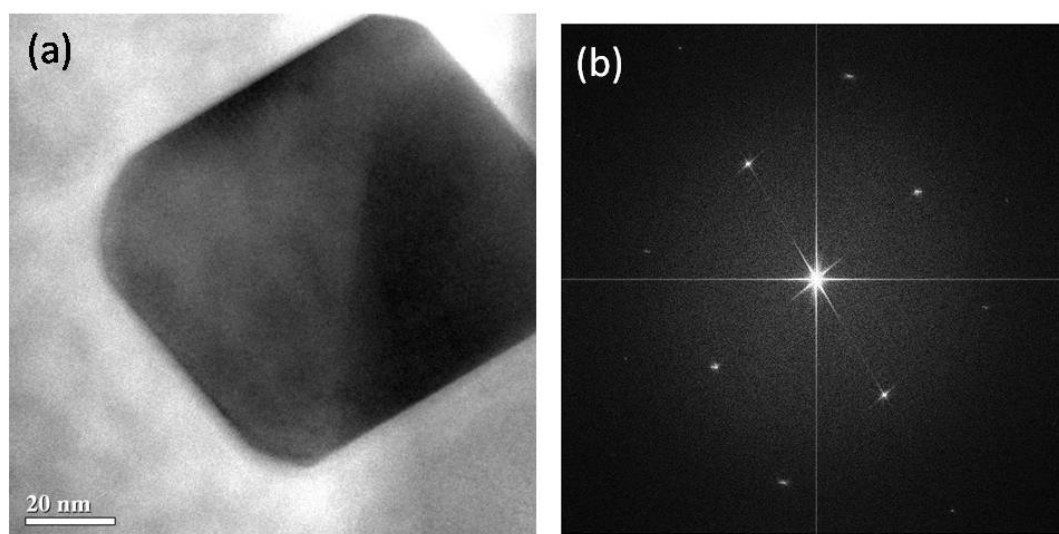


FIGURE 3.12 – (a) Cliché MET haute résolution d'une cristallite de powellite dans l'échantillon M25g-N. (b) Transformée de Fourier associée.

L'étude par MET haute résolution des cristaux présents dans les échantillons M15g-N et M25g-N montre que les cristaux de powellite sont homogènes et monocristallins (cf. fig. 3.12). On remarque également que les angles des cristaux sont fréquemment arrondis, ce qui pourrait être un signe de dissolution lié à la température ou à la durée du traitement thermique (cet aspect sera étudié plus en détail dans le paragraphe 3.2.D page 95).

3.2.B Nature des phases cristallisées et quantification

Comme pour les échantillons de la série coulée sur plaque, les analyses par DRX et spectroscopie Raman permettent d'étudier la nature des phases cristallines présentes. La quantification par DRX est également employée afin d'évaluer l'efficacité du traitement thermique.

Les diagrammes de DRX des cœurs des échantillons de la série Mxg-N traités 110 heures à 820°C sont illustrés sur la figure 3.13. Tous les échantillons contenant du molybdène sont cristallisés et les pics sont attribués à la phase powellite CaMoO_4 . Les cœurs des échantillons ont été analysés car les échantillons présentent une cristallisation de surface sur quelques centaines de micromètres qui sera analysée par la suite. Cependant, pour

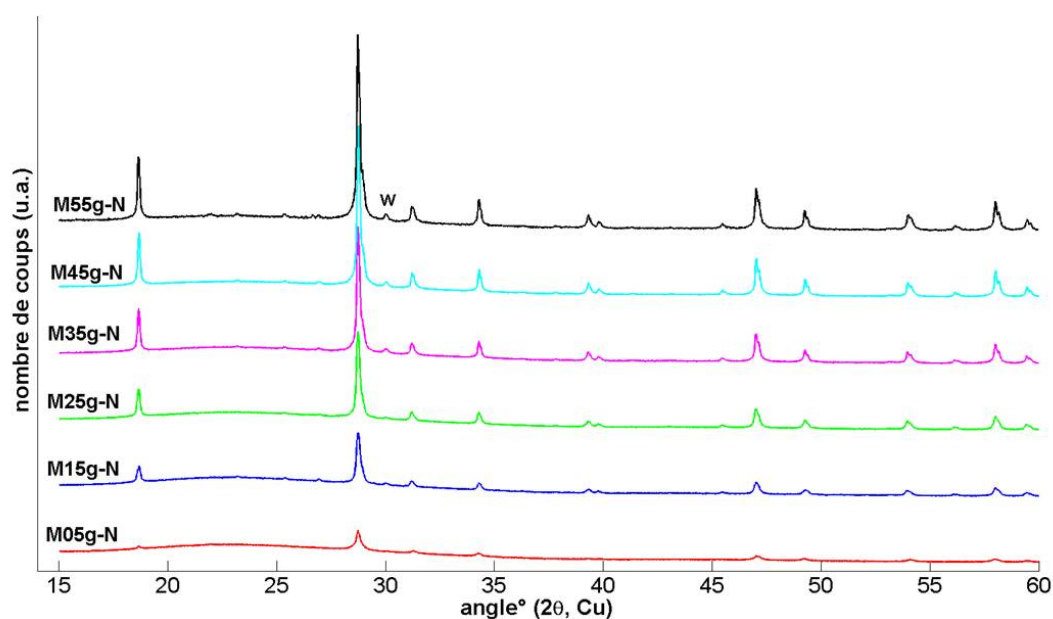


FIGURE 3.13 – Diagrammes de DRX des cœurs des échantillons de la série Mxg-N traités 110 heures à 820°C. Tous les pics de diffraction non indexés sont attribués à la phase CaMoO_4 (fiche JCPDS 01-077-2238). Le pic indexé par W présent dans certains échantillons correspond à une phase de surface, la wollastonite (CaSiO_3).

certains échantillons le polissage de la couche de surface n'a pas été complet et des pics résiduels de phases de surface apparaissent sur les diffractogrammes¹. C'est le cas, par exemple, pour l'échantillon M55g-N puisque la raie 112 de la phase wollastonite est visible sur le diffractogramme.

L'évolution des paramètres de maille a et c de la structure powellite qui a cristallisé dans la série Mxg-N est reportée sur les figures 3.14 (a) et (b) respectivement. La comparaison des valeurs des paramètres de maille entre les deux séries Mxg et Mxg-N montre un écart important sur le paramètre c , qui dépend de la teneur en MoO_3 . Plus la teneur en MoO_3 est faible, plus le paramètre c des cristaux présents dans les échantillons Mxg-N est grand. La maille obtenue par traitement thermique à 820°C est donc plus dilatée que celle des cristaux obtenus pendant la coulée sur plaque. De plus, la variation du paramètre c avec la teneur initiale en MoO_3 est peut être due aux différences de contraintes imposées par la matrice vitreuse englobante. En effet, la composition initiale des verres résiduels de la série Mxg n'est pas constante puisque la composition du verre résiduel est constante uniquement lorsque la totalité du molybdène cristallise sous forme de powellite.

Afin de quantifier l'efficacité de la nucléation, les aires sous les pics de DRX des diagrammes des échantillons de référence et traités par nucléation sont données sur la figure 3.15. La courbe en pointillés correspond au maximum de powellite atteignable pour la concentration initiale en MoO_3 dans les verres parents. Cette courbe a été obtenue grâce à l'abaque (cf. § 2.4 p. 65) reliant la quantité de powellite avec l'aire sous les pics de diffraction. L'augmentation relative de l'aire sous les pics est importante et varie entre 112 % et 33 % respectivement pour

1. La comparaison des intensités relatives entre les pics de la powellite et les pics des phases de surface avant et après polissage montre que la phase CaMoO_4 est largement majoritaire dans le cœur des échantillons de la série Mxg-N. De plus, les observations par microscopie électronique et par spectroscopie Raman montrent que seule la phase powellite est présente dans le cœur.

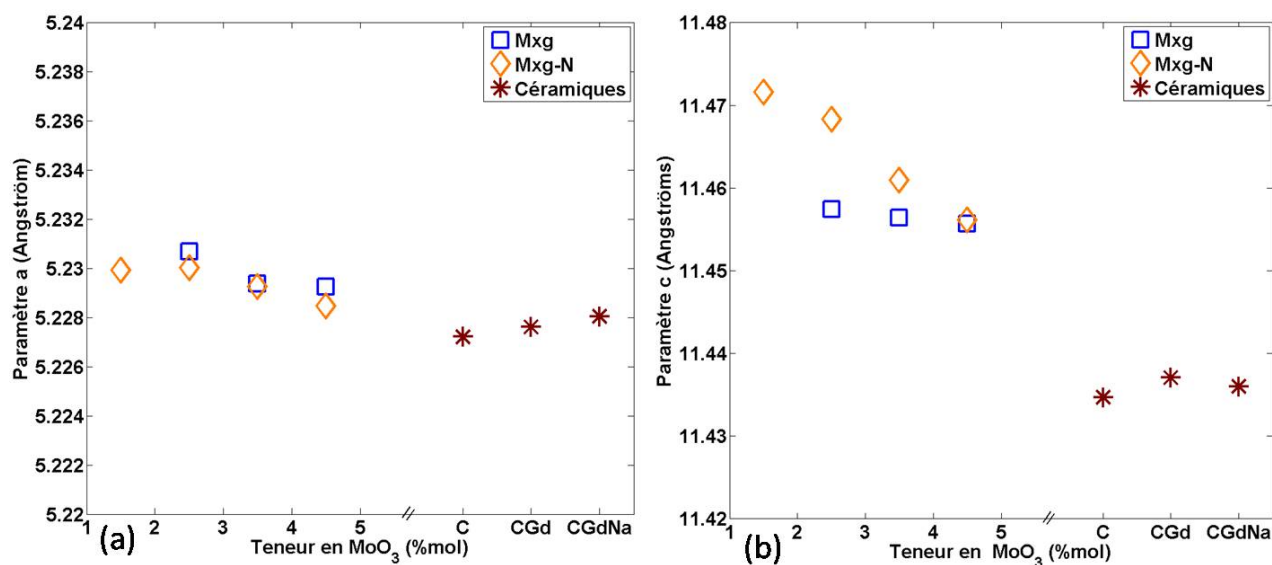


FIGURE 3.14 – Paramètres de maille de la phase powellite formée dans les échantillons de la série Mxg-N traités 110 heures à 820°C. Les paramètres de maille des céramiques C, CGd et CGdNa sont également reportés. (a) paramètre $a = b$, (b) paramètre c . Les valeurs des paramètres de maille de la série Mxg coulée sur plaque sont également reportées.

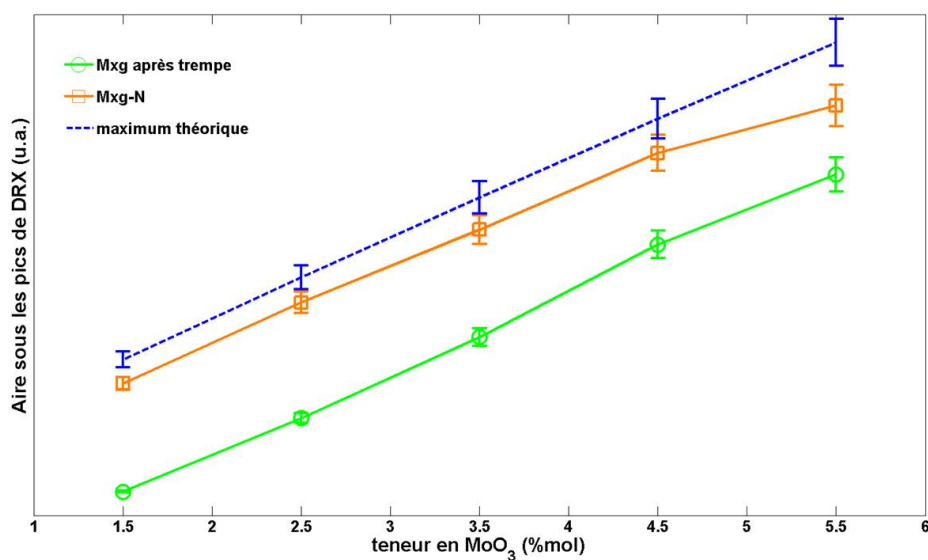


FIGURE 3.15 – Aires sous les pics de diffraction en fonction de la teneur en oxyde de molybdène et du traitement thermique. Le maximum théorique est déduit de l'abaque réalisé pour la quantification (cf. p. 65).

les échantillons M25g et M55g. Ce traitement est donc efficace pour augmenter de façon significative la quantité de powellite cristallisée dans les vitrocéramiques.

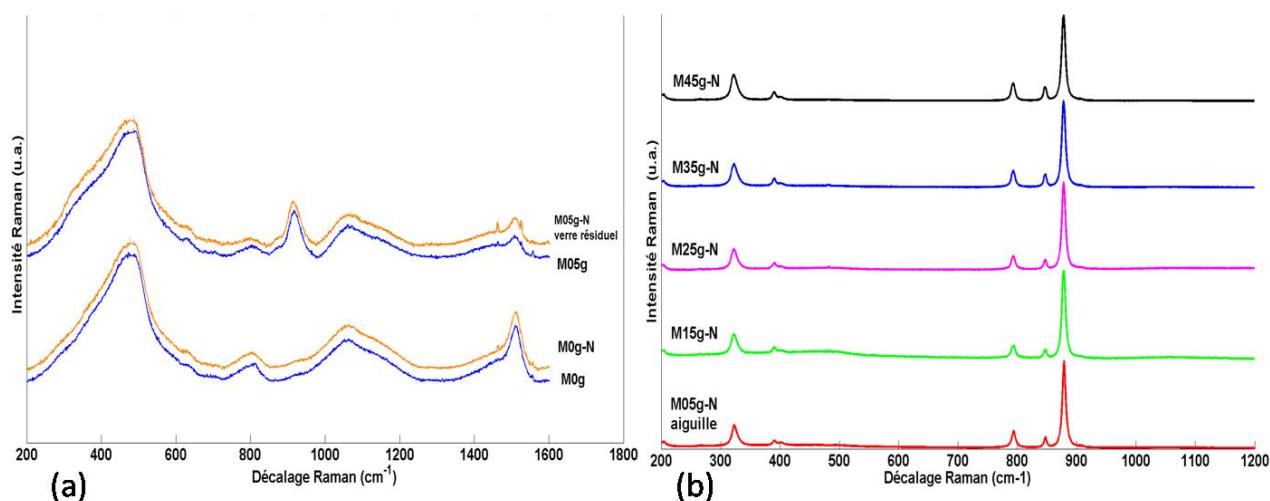


FIGURE 3.16 – Spectres Raman des échantillons de la série Mxg-N traités 110 heures à 820°C. (a) Échantillons non cristallisés. Une ligne de base a été retirée pour éliminer la contribution de la diffusion Rayleigh et les spectres sont normalisés à la raie à 480 cm^{-1} . (b) Échantillons contenant la phase powellite. Les spectres sont normalisés à la raie la plus intense.

Les spectres Raman de la série Mxg-N traitée 110 heures à 820°C sont donnés sur la figure 3.16. Seul l'échantillon M0g-N est resté amorphe après le traitement thermique. Les cœurs des autres échantillons contiennent uniquement la phase powellite. La comparaison des spectres Raman des verres M0g et M0g-N (cf. fig. 3.16, (a)) montre que la structure du verre n'évolue pas avec le traitement thermique N. Ceci est également observé pour les verres résiduels des vitrocéramiques de la série Mxg-N. L'appauvrissement, lié à la cristallisation de CaMoO_4 , en éléments Mo et Ca de la matrice vitreuse pendant le traitement thermique n'influence donc pas suffisamment la structure du verre pour être visible par spectroscopie Raman.

Toutes les caractérisations sont en accord sur le seuil de concentration en MoO_3 pour obtenir la phase powellite après un traitement thermique de 110 heures à 820°C. Dès 0.5 %mol, la phase powellite cristallise sous forme de cristaux dendritiques, puis sous forme de bipyramides à base carrée pour $[\text{MoO}_3] \geq 1.5$ %mol.

3.2.C Cristallisation de surface

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.2.B, d'autres phases que la powellite sont présentes sur les diffractogrammes de certains échantillons de la série Mxg-N. Nous allons montrer, dans ce paragraphe, que ce sont des phases de surface qui cristallisent depuis les interfaces verre/creuset ou verre/air.

Les clichés MEB des surfaces de quelques échantillons de la série Mxg-N sont donnés sur la figure 3.17. Des phases de morphologies différentes de celles des cristaux de powellite sont présentes près des surfaces ².

2. Dans cette étude, la localisation précise des phases de surface n'a pas été étudiée en détail. Nous n'avons, en particulier, pas

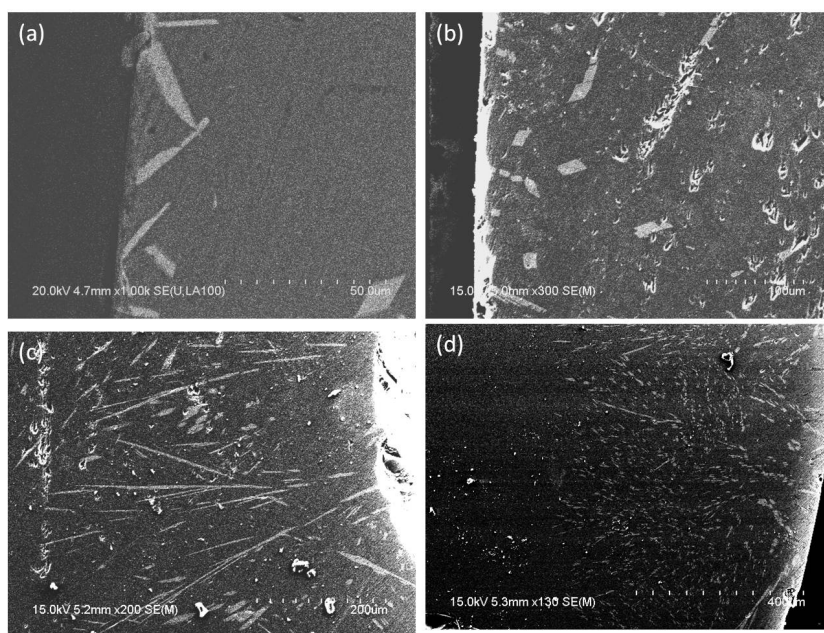


FIGURE 3.17 – Clichés MEB en électrons rétrodiffusés (a) et en électrons secondaires (b,c,d) des surfaces d'échantillons de la série Mxg-N traités 110 heures à 820°C. (a) M05g-N. (b) M15g-N. (c) M25g-N. (d) M45g-N.

L'analyse par EDX montre que les cristaux présents dans les couches de surface des échantillons M05g-N et M15g-N, sont très riches en silice. Ces derniers ont souvent une forme de parallélépipède (cf. fig. 3.17, (a,b)). Pour $[\text{MoO}_3] \geq 2.5 \text{ \%mol}$, une autre morphologie est observée car des aiguilles, dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de micromètres, cristallisent depuis la surface. D'après les analyses EDX, ces aiguilles sont très riches en éléments Ca et Si avec un ratio de un pour un. L'épaisseur des couches où la cristallisation des phases de surface a lieu, semble dépendre de la composition chimique des échantillons. Cette épaisseur varie de 50 à 500 μm et semble corrélée à la concentration initiale en oxyde de calcium. Plus la concentration initiale en CaO est élevée, plus l'épaisseur de la couche de surface est importante.

Afin de connaître la nature des phases de surfaces présentes dans les échantillons de la série Mxg-N, nous avons passé en DRX les poudres des échantillons dont la surface n'a pas été retirée par polissage. Ces diagrammes de DRX sont illustrés sur la figure 3.18. D'après la DRX trois phases différentes de la powellite sont présentes : la cristobalite (SiO_2), la wollastonite (CaSiO_3) et une phase inconnue³ dans l'échantillon M0g-N. Ceci est cohérent avec les analyses MEB + EDX, qui mettent en évidence la présence de cristaux riches en silice, qui sont donc des cristaux de cristobalite, et une phase riche en éléments Ca et Si, qui est donc de la wollastonite.

fait de distinctions entre les interfaces verre/creuset et les interfaces verre/air.

3. Le pic à 20.9° aurait pu correspondre au pic 100 de la phase quartz mais le pic principal de cette phase à 26.6° (011) n'est pas visible. À moins de supposer une très forte orientation préférentielle, il n'est pas possible d'attribuer ce pic.

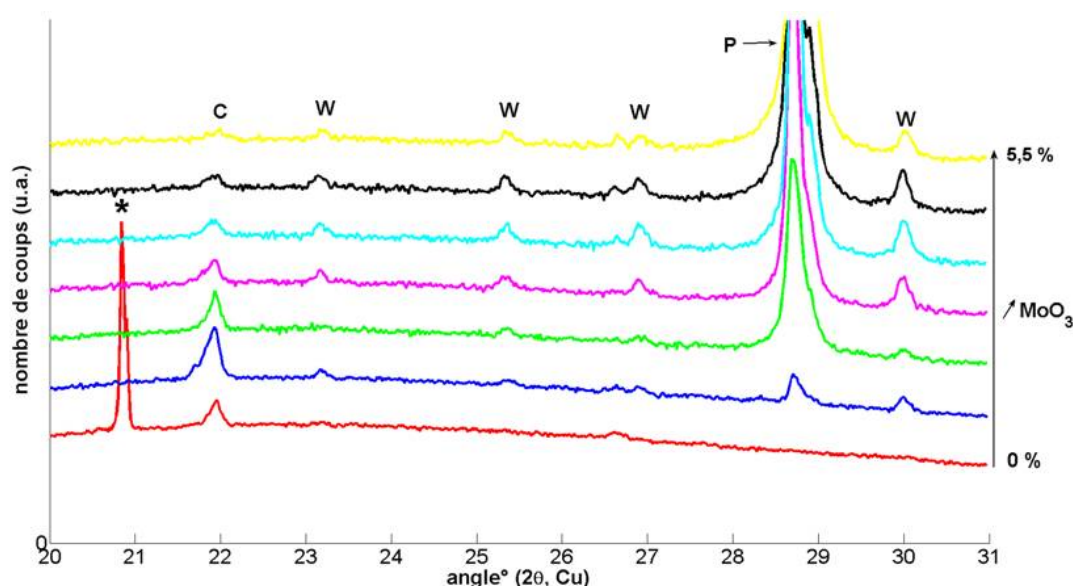


FIGURE 3.18 – (a) Diagrammes de DRX des échantillons de la série Mxg-N traités 110 heures à 820°C (coeur + surface) dans la gamme 20 - 31 °. Pour $[\text{MoO}_3] \geq 1.5$ %mol, la phase majoritaire est la phase P (CaMoO_4 (JCPDS 01-077-2238)). Les phases de surface indexées par W (wollastonite, CaSiO_3) et C (cristobalite, SiO_2) sont également détectées. Le pic indexé par * n'a pas pu être identifié.

3.2.D Étude de la nucléation par MET

Comme nous l'avons vu plus haut, après le traitement de 110 heures à 820°C la morphologie des cristaux de powellite évolue de façon significative (cf. § 3.2). En effet, après la coulée sur plaque, les échantillons contiennent des cristaux sphériques de quelques dizaines de nanomètres de diamètre et des globules de phase séparée riches en powellite et en molybdène, dont le diamètre peut atteindre le micromètre. Après le traitement thermique N, une seule population de cristaux est présente, ce sont des dendrites ou des bipyramides à base carrée de powellite. Nous avons donc réalisé une étude de l'évolution de la morphologie des cristaux lors de traitements de nucléation par MET à deux températures 750°C et 820°C sur l'échantillon **M25g**. Le premier appelé "in situ" est réalisé dans le microscope à l'aide d'un porte échantillon chauffant (cf. § 2.3.A.3 p. 66), ce traitement est donc réalisé sous vide poussé sur une lame mince (100 nm environ) à 750°C. Ce dernier a été réalisé afin de tenter de capturer les premiers instants de la nucléation des cristaux de powellite. Le second est réalisé "ex situ" sur des morceaux avec un cycle thermique similaire au traitement N sur de courtes durées à 750°C ou à 820°C. Le traitement à 750°C permet de comparer les traitements ex situ et in situ alors que le traitement à 820°C permet d'étudier l'effet de la température et de la durée du traitement.

Les clichés MET de la figure 3.19, (b,c,d) permettent de comparer les microstructures des échantillons traités in et ex situ. Au bout de 106 minutes à 750°C dans le MET, les cristaux déjà présents dans l'échantillon ont peu évolué par rapport à l'échantillon de référence (comparaison des clichés 3.19, (a) et (b)). Il semble seulement que la population de petits cristaux de powellite soit légèrement plus dense. En revanche, de nouvelles phases

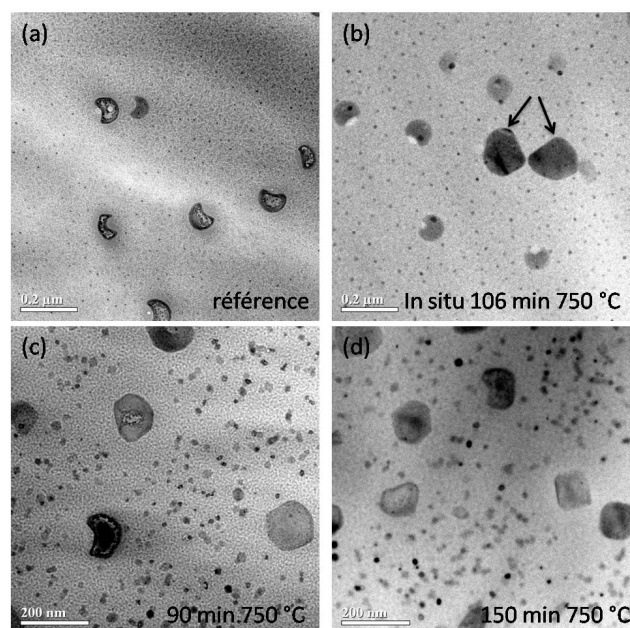


FIGURE 3.19 – Clichés MET de l'échantillon M25g après différents traitements thermiques de nucléation. (a) Référence coulée sur plaque. (b) Traitement in situ sur couche mince de 106 minutes à 750°C, les flèches indiquent les particules apparues pendant le traitement. (c) Traitement ex situ sur morceau de 90 minutes à 750°C. (d) Traitement ex situ sur morceau de 150 minutes à 750°C.

à facettes apparaissent et croissent avec le temps (cf. flèches sur le cliché 3.19, (b)). Ces phases, trop épaisses pour être analysées par haute résolution, n'ont pas pu être identifiées. La microstructure des échantillons traités ex situ à la même température est très différente (cf. fig. 3.19, (c,d)). En effet, après 90 minutes à 750°C de nombreux cristaux de powellite (identifiés par haute résolution) ont nucléé ou crû entre les globules de phase séparée. Il est difficile de savoir si de nouveaux germes sont apparus ou si la population de petits cristaux de powellite déjà présents a tout simplement crû. Après 150 minutes à 750°C, le même constat est fait et les globules de phase séparée semblent se facetter. Les différences de microstructures après les traitements in et ex situ peuvent être dues à plusieurs facteurs, comme l'influence des surfaces pour la lame mince [26] ou encore l'influence de l'irradiation par le faisceau d'électrons. Dans notre cas, l'influence du faisceau ne devrait pas jouer car entre les prises de clichés le faisceau était dans le vide, il ne traversait l'échantillon que pour la prise d'image. De plus, l'apparition dans l'échantillon traité in situ, de phases non identifiées de tailles importantes et dont la croissance est rapide laisse penser que ce sont des phases de surface.

La microstructure des échantillons traités à 820°C est différente de ceux traités à 750°C. En effet, dès 200 minutes à 820°C la plupart des cristaux sont des bipyramides à base carrée de taille homogène bien répartis en volume (cf. fig. 3.20, (b,e)). L'effet de la température est significatif et sera étudié plus précisément dans le chapitre suivant sur un autre échantillon avec un temps de traitement strictement identique de 90 min. La comparaison des clichés de la figure 3.20 permet d'étudier l'effet du temps de traitement sur la morphologie des cristaux de powellite. Après 110 heures à 820°C, les cristaux sont globalement plus petits, de taille plus

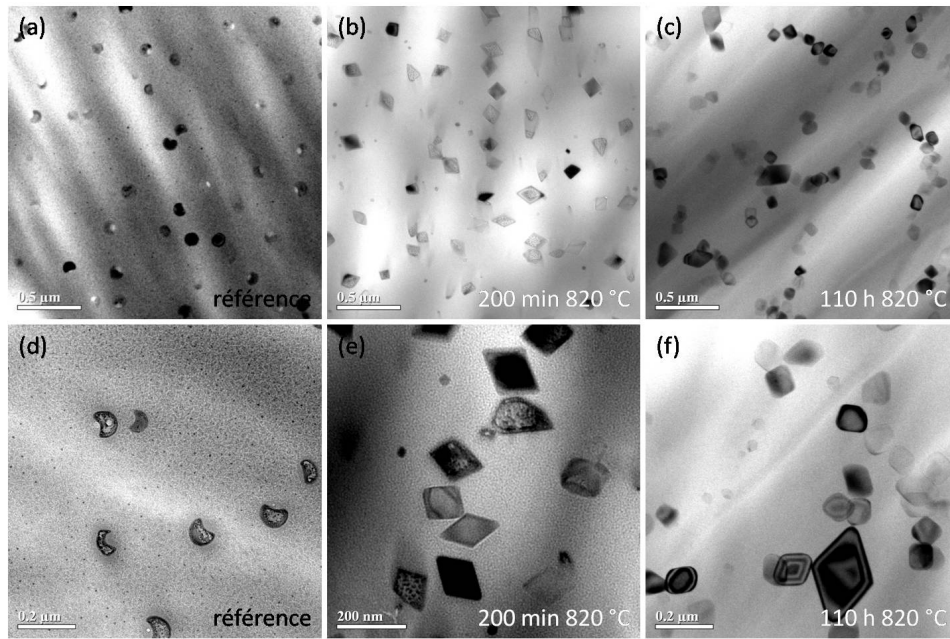


FIGURE 3.20 – Clichés MET de l'échantillon M25g après la trempe et différents traitements thermiques de nucléation à deux grossissements différents. (a,d) Référence coulée sur plaque. (b,e) Traitement ex situ sur morceau de 200 minutes à 820°C. (c,f) Traitement ex situ sur morceau de 110 heures à 820°C.

hétérogène, plus arrondis, de composition plus homogène et plus regroupés qu'après 200 minutes à 820°C. Certains cristaux de powellite contiennent encore des inclusions après 200 minutes ce qui n'est plus le cas après 110 heures (cf. fig. 3.20, (e,f)). Notons, qu'à la température de 820°C il n'est pas possible de faire croître de façon significative les cristaux de powellite avec des durées raisonnables, et qu'au contraire les cristaux semblent s'éroder avec le temps.

Cette étude par MET n'a malheureusement pas permis de capturer les premiers instants de la nucléation à 750°C mais nous a apporté des informations sur l'influence de la température de nucléation. En particulier, cette étude montre que le traitement à 820°C permet d'obtenir rapidement une population de cristaux de taille homogène répartis aléatoirement dans le volume, ce qui n'est pas le cas du traitement à 750°C. De plus, l'étude in situ de la nucléation dans l'échantillon M15g (non présentée ici), a montré que celle-ci commence à une température proche de 750°C, ce qui est compatible avec la littérature (cf. chap. 1).

3.3 Étude des échantillons après traitement de nucléation, croissance et nucléation (NCN)

Cette partie est consacrée à l'étude des vitrocéramiques obtenues par traitement de nucléation croissance nucléation. Elle concerne la cristallisation du cœur des échantillons de la série Mxg-NCN obtenue par un traitement de 2 heures à 820°C suivies de 20 heures à 1050°C et de 112 heures à 820°C (cf. § 2.4.B p. 73).

3.3.A Morphologie, taille et répartition des cristaux

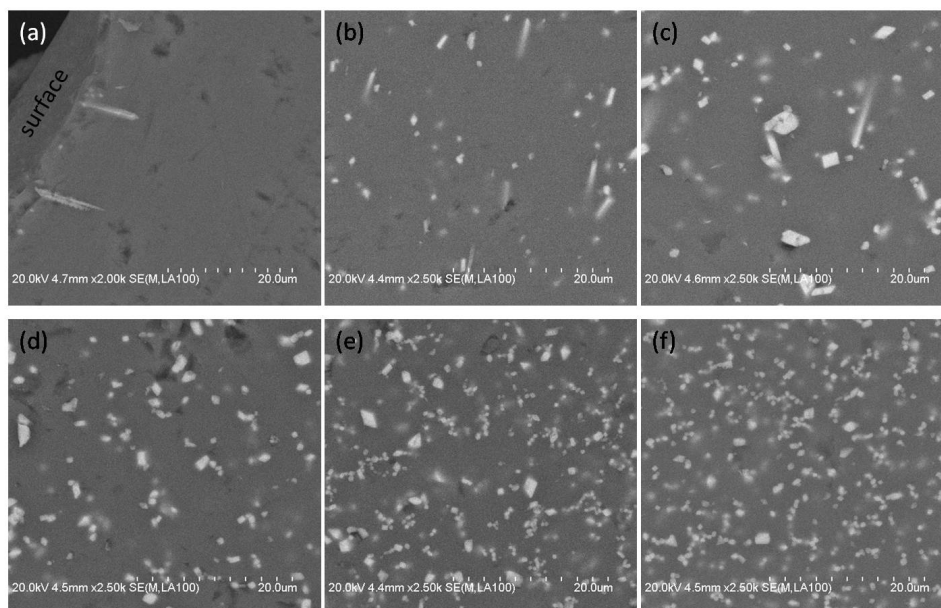


FIGURE 3.21 – Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons de la série Mxg-NCN. (a) M05g-NCN, surface. (b) M15g-NCN, cœur. (c) M25g-NCN, cœur. (d) M35g-NCN, cœur (e) M45g-NCN, cœur. (f) M55g-NCN, cœur.

Les clichés MEB des échantillons de la série Mxg-NCN sont donnés sur la figure 3.21. L'échantillon M05g-NCN ne contient pas de cristaux visibles au MEB dans le cœur, seules quelques dendrites de powellite ont cristallisé depuis la surface. Pour les autres échantillons contenant du molybdène, des cristaux de powellite sont présents essentiellement sous forme de bipyramides à base carrée. Contrairement aux échantillons de la série Mxg-N, plus la concentration en MoO_3 est faible plus la taille moyenne des cristaux est grande. En effet, les échantillons M15g-NCN et M25g-NCN contiennent des cristaux de powellite plus longs que les autres échantillons (cf. fig. 3.21, (b,c)). Les échantillons de la série Mxg-NCN comportent deux populations de cristaux de tailles moyennes distinctes. Les plus gros cristaux peuvent atteindre plusieurs micromètres. La deuxième population de cristaux a une distribution en taille et une répartition en volume similaire à la population des cristaux présents dans les échantillons de la série Mxg-N pour une teneur en MoO_3 donnée (ceci est surtout valable pour les fortes teneurs).

La distribution en taille est hétérogène ce qui est vraisemblablement dû aux différentes phases de ce traitement complexe. Il semble que les gros cristaux soient ceux qui ont crû pendant la phase à 1050°C et les plus petits soient ceux qui ont nucléé pendant la deuxième phase de nucléation de 112 heures à 820°C . D'après les résultats d'autres traitements thermiques réalisés pour l'optimisation du traitement NCN, après la phase de croissance de 20 heures à 1050°C , seuls les plus gros cristaux sont présents et la quantité de powellite détectable par DRX est plus faible qu'avant le traitement (cf. annexe D p. 233).

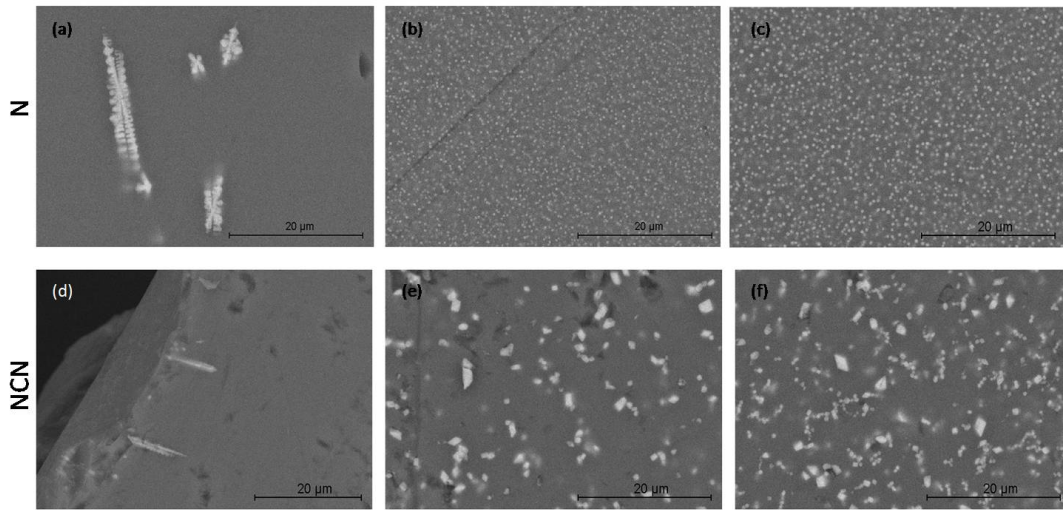


FIGURE 3.22 – Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons de la série Mxg-N et Mxg-NCN. (a) M05g-N, cœur. (b) M35g-N, cœur (c) M45g-N, cœur. (d) M05g-NCN, surface. (e) M35g-NCN, cœur (f) M45g-NCN, cœur.

Afin de mieux visualiser la différence de microstructure entre les échantillons de la série Mxg-N et Mxg-NCN, plusieurs clichés MEB sont donnés sur la figure 3.22. La différence majeure avec le traitement N est due à la cristallisation de l'échantillon M05g. En effet, il ne contient pas de dendrites de powellite dans le cœur après le traitement NCN alors qu'il en contient après le traitement N (cf. fig. 3.22, (a,d)). Il semble donc que la phase de croissance à 1050°C modifie la structure du verre et empêche la cristallisation de dendrites lors de la dernière phase de 112 heures à 820°C⁴. De même, les distributions en taille et la répartition des cristaux de powellite sont très différentes. La taille moyenne des cristaux est plus grande après le traitement comprenant la phase de croissance.

3.3.B Nature des phases cristallisées et quantification

Dans ce paragraphe, la nature des phases et la quantification de la powellite sont analysées par DRX, Raman et microsonde électronique.

Les diagrammes de DRX des échantillons de la série Mxg-NCN sont illustrés sur la figure 3.23. Seuls les échantillons contenant au moins 1.5 %mol de MoO₃ sont cristallisés et la phase majoritaire est la phase powellite CaMoO₄. Comme pour les échantillons de la série Mxg-N, les phases cristobalite (SiO₂) et wollastonite (CaSiO₃) sont également détectées. Comme nous le verrons par la suite, ces phases secondaires sont des phases de surface⁵. Notons que pour les échantillons de la série Mxg-N, la phase de surface majoritaire était la wollastonite alors que

4. Les analyses par microsonde électronique montrent que la concentration en MoO₃ dans le verre M05g ne diminue pas après le traitement NCN. Le fait que des dendrites de powellite ne cristallisent pas lors du traitement NCN n'est donc pas dû à l'évaporation de MoO₃.

5. Les poudres analysées lors de l'étude de la série Mxg-NCN contenaient également les couches de surface. Nous n'avons pas analysé par DRX les cœurs séparément car la spectroscopie Raman et l'analyse par MEB permettent de vérifier que seule la phase powellite cristallise dans le cœur des échantillons.

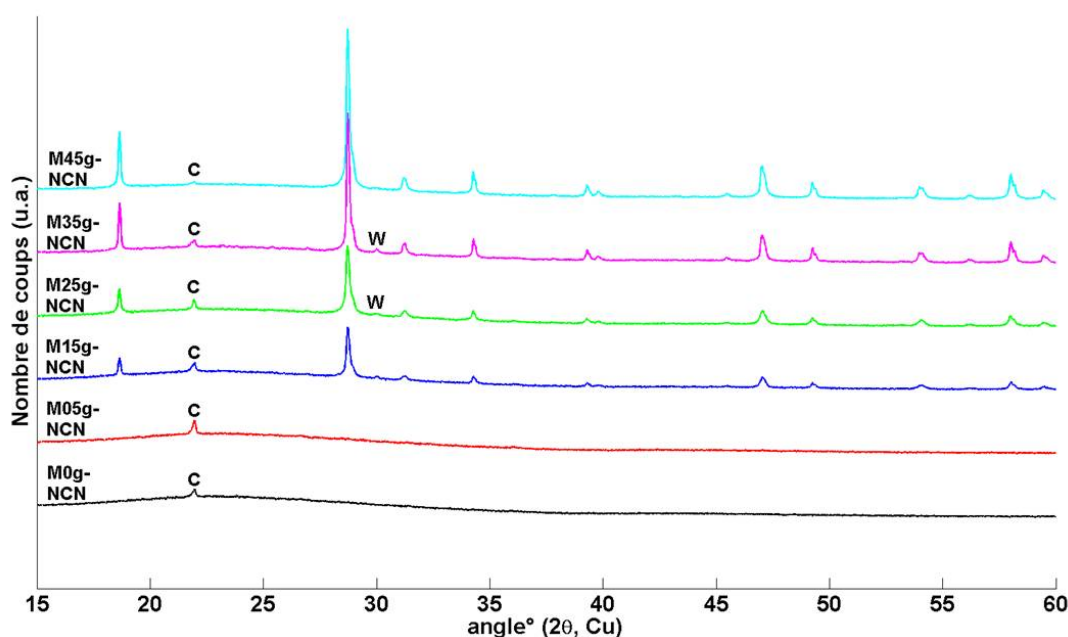


FIGURE 3.23 – Diagrammes de DRX des échantillons de la série Mxg-NCN traités 2 heures à 820°C, 20h à 1050°C et 112 heures à 820°C (cœur + surface). Tous les pics de diffraction non indexés sont attribués à la phase CaMoO_4 (fiche JCPDS 01-077-2238). Les pics indexés par C et W correspondent respectivement à des phases de surface, la cristobalite (SiO_2) et la wollastonite CaSiO_3 .

pour les échantillons de la série Mxg-NCN, c'est la cristobalite. De plus, les observations par MEB montrent que la couche de surface est très fine et que les longues aiguilles de wollastonite, présentes dans certains échantillons de la série Mxg-N, n'ont pas été observées dans les échantillons de la série Mxg-NCN.

L'évolution des paramètres de maille a et c de la structure powellite qui a cristallisé dans la série Mxg-NCN est reportée sur les figures 3.24 (a) et (b) respectivement. Pour cette série, les deux paramètres a et c sont plus petits que pour la série coulée sur plaque. La comparaison des valeurs des paramètres de maille entre les séries Mxg et Mxg-NCN montre qu'il y a un écart important sur le paramètre c , qui dépend de la teneur en MoO_3 . Ces écarts entre les deux séries signifient, qu'en moyenne, la maille des cristaux de powellite présents dans les échantillons de la série Mxg-NCN est plus petite qu'avant le traitement thermique.

Afin de vérifier que la quantité de powellite détectée par DRX est similaire à celle obtenue par le traitement N, les aires sous les pics sont comparées (cf. fig. 3.25). En effet, l'un des objectifs de ce travail était d'obtenir des vitrocéramiques avec une grande variété de taille et de concentration de cristaux de powellite tout en conservant une composition du verre résiduel constante. Celui-ci est atteint si tout le molybdène présent cristallise sous forme de powellite. L'analyse de l'aire des pics de diffraction montre que la quantité de powellite détectée par DRX est équivalente pour les traitements N et NCN, les échantillons de ces deux séries ont donc un verre résiduel de composition similaire pour une teneur en MoO_3 donnée.

A partir de l'abaque réalisé pour la quantification, nous pouvons déduire la concentration en MoO_3 du verre

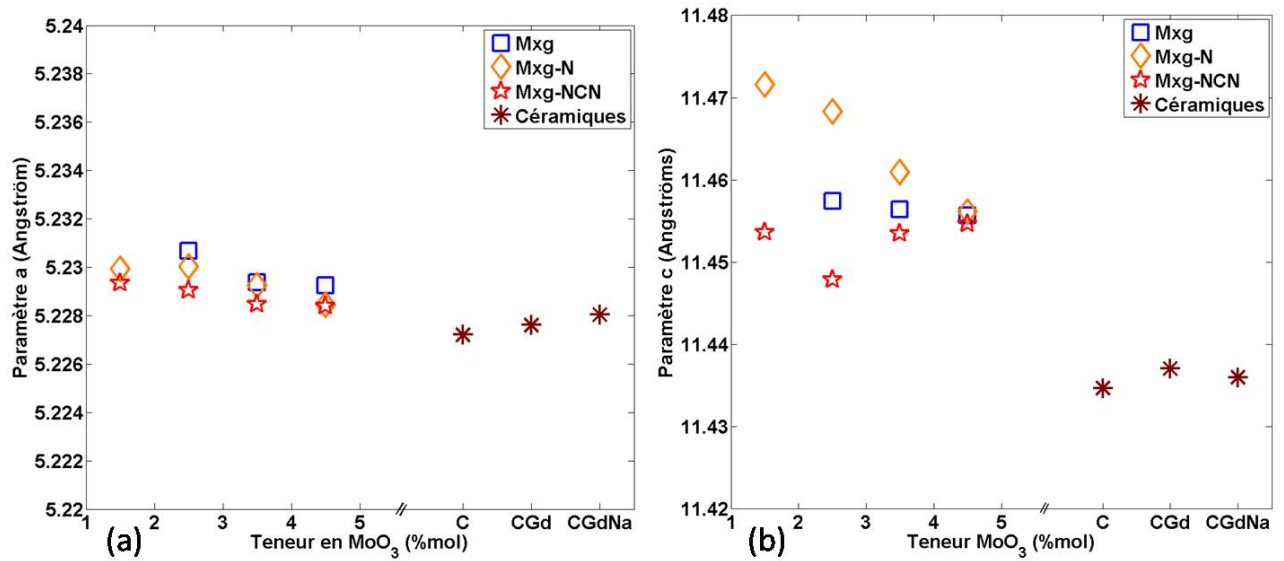


FIGURE 3.24 – Paramètres de maille de la phase powellite formée dans les échantillons de la série Mxg-NCN traités 2 heures à 820°C, 20h à 1050°C et 112 heures à 820°C. Les paramètres de maille des céramiques C, CGd et CGdNa sont également reportés. (a) paramètre $a = b$, (b) paramètre c . Les valeurs des paramètres de maille des séries Mxg et Mxg-N sont également reportées.

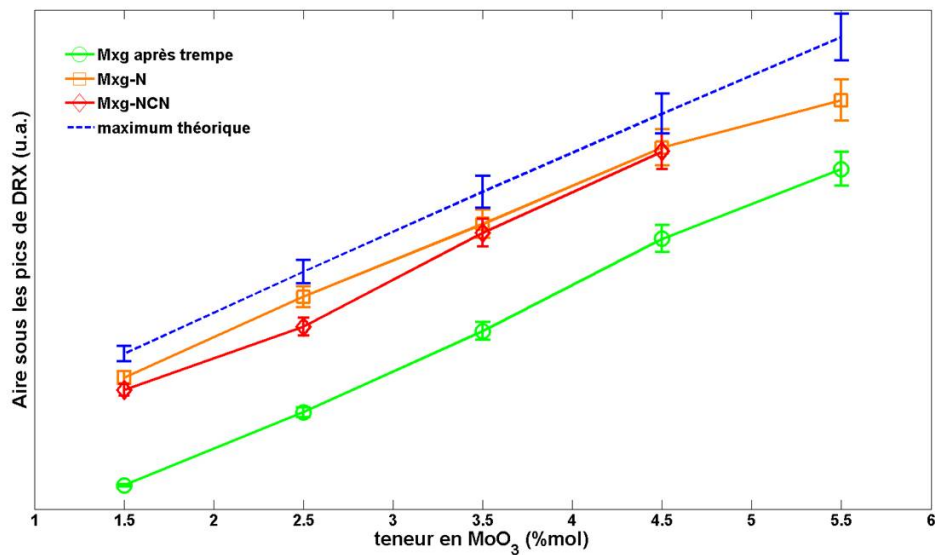


FIGURE 3.25 – Aires sous les pics de diffraction en fonction de la teneur en oxyde de molybdène et du traitement thermique. Le maximum théorique est déduit de l'abaque réalisé pour la quantification (cf. p. 65).

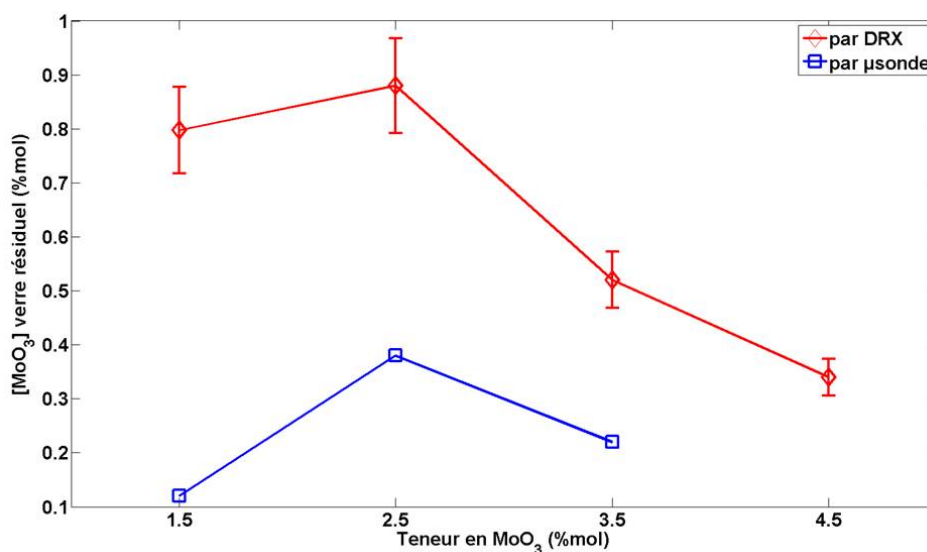


FIGURE 3.26 – Concentration en MoO₃ dans le verre résiduel des échantillons de la série Mxg-NCN par deux méthodes. À partir de la quantification par DRX et par mesures par microsonde électronique.

résiduel. Ces valeurs sont reportées sur la figure 3.26. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2 (cf. 2.3.A.1 p.64), l'absorption X de la powellite dépend très fortement du dopage en terre rare. C'est pourquoi, nous avons réalisé des mesures par microsonde électronique afin de quantifier l'élément Mo dans le verre résiduel. Ces mesures montrent que la concentration en MoO₃ dans le verre résiduel des échantillons M15g-NCN, M25g-NCN et M35g-NCN ne dépasse pas 0.38 %mol, il reste donc peu de molybdène dans le verre. De plus, ces mesures surestiment sûrement la valeur réelle car à l'échelle du MEB, il est difficile de ne pas englober des petits cristaux de powellite. Les résultats calculés à partir de la méthode de quantification par DRX et les mesures par microsonde électronique sont reportés sur la figure 3.26. Il semble que l'analyse par DRX surestime la concentration en MoO₃ dans le verre résiduel. Cette surestimation peut être due à une sous estimation de la quantité de powellite par DRX (petits cristaux non détectés, par exemple) ou à un dopage en terres rares des cristaux de powellite plus important dans les verres de la série Mxg-NCN que celui de la céramique utilisée pour réaliser l'abaque. Cet écart pourrait également provenir d'un mauvais dosage de l'élément bore⁶.

Les spectres Raman de la série Mxg-NCN sont donnés sur la figure 3.27. Les échantillons M0g-NCN et M05g-NCN sont restés amorphes après le traitement thermique. Comme pour les échantillons de la série Mxg-N, l'influence du traitement thermique et l'effet de la cristallisation de la powellite sur la structure du verre résiduel ne sont pas visibles par spectroscopie Raman. Néanmoins, un pic fin à 1002 cm⁻¹ est visible sur les spectres des échantillons M0g-NCN et M05g-NCN et n'est plus présent dès que la powellite cristallise. La phase, liée à ce pic, n'a pas pu être identifiée. Pour [MoO₃] ≥ 1.5 %mol, les échantillons contiennent uniquement la phase powellite dans le cœur (cf. fig. 3.27, (b)).

6. Lors de ces analyses la quantification du bore a été très difficile du fait de l'interférence des pics B_{Kα} (0.185 KeV) et Mo_{Mζ} (0.193 keV) [27].

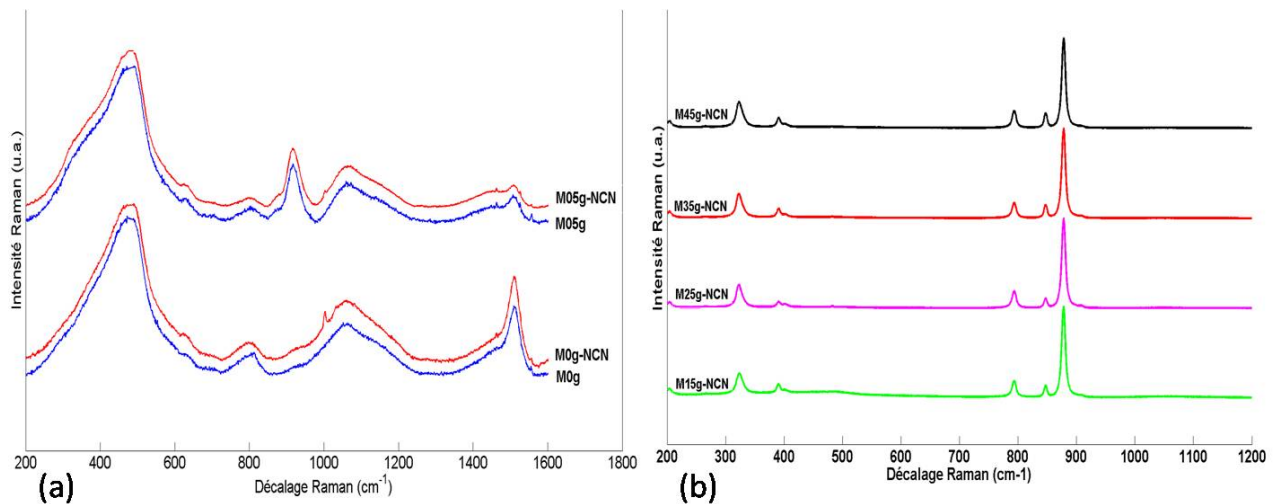


FIGURE 3.27 – Spectres Raman des échantillons de la série Mxg-NCN traités 2 heures à 820°C, 20h à 1050°C, et 112 heures à 820°C. (a) Échantillons non cristallisés. Une ligne de base a été retirée pour éliminer la contribution de la diffusion Rayleigh et les spectres sont normalisés à la raie à 480 cm^{-1} . (b) Échantillons contenant la phase powellite. Les spectres sont normalisés à la raie la plus intense.

Toutes les caractérisations, utilisées dans ce travail, sont en accord sur le seuil de concentration en MoO_3 nécessaire pour obtenir la phase powellite par ce traitement thermique. Dès 1.5 %mol, la phase powellite cristallise sous forme de bipyramides à base carrée.

Série	$[\text{MoO}_3]_{\min}$	Morphologie des cristaux de powellite dans le cœur	Phases de surface
Mxg	1.5 %mol	cristaux sans facettes	néant
Mxg-N	0.5 %mol	$[\text{MoO}_3] = 0.5$ %mol, dendrites $[\text{MoO}_3] \geq 1.5$ %mol, bipyramides	Wollastonite ++ Cristobalite +
Mxg-NCN	1.5 %mol	bipyramides	Cristobalite ++ Wollastonite +

Tableau 3.1 – Tableau récapitulatif de la cristallisation des séries Mxg, Mxg-N et Mxg-NCN. Seuil minimum en $[\text{MoO}_3]$ pour obtenir la cristallisation de la powellite et nature des phases cristallisées dans le cœur et les couches de surface. + et ++ indiquent la proportion relative des phases de surface déduite des diagrammes de DRX.

Le tableau 3.1 récapitule les seuils de la cristallisation de la powellite, la morphologie des cristaux de powellite et la nature des phases cristallisées de surface dans les séries d'échantillons étudiées dans ce chapitre.

3.4 Discussion du chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la teneur en MoO_3 sur la cristallisation de la powellite dans une matrice vitreuse aluminoborosilicatée. Dans un premier temps, il est intéressant de discuter des phénomènes de séparation de phase et de nucléation/croissance de la phase powellite. Dans un second temps, nous montrerons

en quoi les échantillons obtenus par traitements thermiques sont des matériaux modèles.

D'après les informations reportées dans ce chapitre, les processus de cristallisation de la phase CaMoO_4 lors de la trempe peuvent être séparés en deux grands groupes :

- La cristallisation de powellite au sein de globules de phase séparée, qui sont la trace d'une séparation de phase lors du refroidissement. Ces globules sont hétérogènes et contiennent des inclusions très riches en molybdène, leur taille varie avec la teneur en MoO_3 (de 80 nm à 1 μm de diamètre).
- La nucléation classique soit hétérogène soit homogène, qui conduit à l'apparition de cristaux de powellite de composition homogène et de diamètre inférieur à 50 nm.

Ces deux types de cristallisation peuvent avoir lieu dans le même échantillon, comme c'est le cas pour les échantillons de la série Mxg lorsque $[\text{MoO}_3] \geq 2.5 \text{ \%mol}$.

D'après la littérature la séparation liquide-liquide a généralement lieu pour des températures supérieures à 1000°C [3, 28, 29]. Dans cette étude, il semble que la séparation de phase ait lieu au dessus de 1100°C . En effet, le traitement de 24 heures de croissance à 1100°C directement après la seconde fusion, n'entraîne pas de phénomène de séparation de phase mais une croissance de la phase powellite (cf. fig. D.4 p. 236). La nucléation de la phase powellite a généralement lieu dans la gamme de température $[580^\circ\text{C} - 980^\circ\text{C}]$ (cf. chap. 1). Dans notre étude, l'analyse in situ et ex situ par MET indique que la nucléation commence vers 750°C , la limite haute n'a pas été déterminée dans ce travail mais elle se situe en dessous de 1050°C , puisque à cette température certains cristaux de powellite se dissolvent. En combinant, les résultats de la littérature et ceux de ce travail, le mécanisme de cristallisation suivant peut être proposé :

- Pour $0.5 < [\text{MoO}_3] \leq 1.5 \text{ \%mol}$, des cristaux de powellite nucléent à une température comprise entre 750 et 980°C , vraisemblablement sur des hétérogénéités riches en molybdène.
- Pour $[\text{MoO}_3] \geq 2.5 \text{ \%mol}$, une séparation de phase liquide-liquide a lieu entre 1500 et 1100°C , lors de la trempe. Les globules de phases séparées sont riches en éléments constitutifs de la powellite CaMoO_4 avec un excès en élément Mo (ratio Mo/Ca supérieur à 1). Lorsque la température passe en dessous de 1100°C , la phase powellite cristallise dans les globules de phase séparée et nucléée également dans le verre résiduel avec le même processus que lorsque $0.5 < [\text{MoO}_3] \leq 1.5 \text{ \%mol}$.

Les processus de nucléation/croissance par traitement thermique dépendent de nombreux paramètres comme la microstructure initiale, la température, l'histoire thermique ou encore la composition chimique de la matrice vitreuse. Tous ces paramètres influencent la morphologie, la taille et la distribution des cristaux de powellite. Nous allons discuter ici, des conditions de cristallisation des dendrites de powellite observées dans ce travail. Dans la littérature, les conditions d'apparition des dendrites de powellite sont fréquemment reliées à la température de traitement [30, 31]. Cette morphologie est généralement associée aux températures inférieures à 800°C environ. Cependant, dans ce travail des dendrites ont été observées après différents traitements thermiques à 820 et 1100°C . Il semble donc que la température ne soit pas le seul paramètre impliqué dans la cristallisation

des dendrites. De plus, ces dendrites se sont développées dans des échantillons contenant 0.5 ou 2.5 %mol en MoO_3 (pour certains traitements thermiques uniquement). Dans certains cas, la cristallisation des dendrites est bloquée par une phase de 20 heures à 1050°C (comparaison des échantillons M05g-N et M05g-NCN, cf. fig. 3.22). Ceci est vraisemblablement lié à une évolution de la structure du verre pendant cette phase "haute température". Les conditions d'apparition de la morphologie dendritique sont donc complexes et n'ont pas été élucidées dans ce travail.

Comme nous venons de le voir, la cristallisation des cristaux de powellite est complexe, c'est pourquoi l'optimisation des traitements thermiques et de la composition des vitrocéramiques a été primordiale pour obtenir des matériaux modèles. Nous allons donc discuter des caractéristiques des échantillons synthétisés dans ce travail qui en font des matériaux modèles.

Pour rappel, les conditions pour avoir un matériau modèle dans notre cas sont :

- Obtenir des vitrocéramiques ne contenant qu'une seule phase cristallisée, la powellite CaMoO_4 avec un verre résiduel de composition constante.
- Obtenir des distributions en taille et en concentration de cristaux variées avec une distribution homogène en volume.

Le contrôle de la nature de la phase cristalline se fait principalement par le choix de la composition de la vitrocéramique. Des études antérieures ont montré l'importance de la teneur en oxyde de bore et du rapport $[\text{CaO}]/([\text{CaO}]+[\text{Na}_2\text{O}])$ sur la cristallisation de molybdates [3, 20, 32]. L'ajout d'oxyde de bore ou de calcium permet d'éliminer la cristallisation de Na_2MoO_4 en faveur de celle de CaMoO_4 . L'explication proposée est liée à l'environnement des unités BO_4^- qui sont préférentiellement compensées par les cations Na^+ [33, 34]. L'ajout d'oxyde de bore entraînerait une diminution du nombre de cations Na^+ disponibles pour la cristallisation de molybdates. Nous avons donc combiné une forte teneur en oxyde de bore (≥ 14.5 %mol) et un rapport $[\text{CaO}]/([\text{CaO}]+[\text{Na}_2\text{O}])$ supérieur 0.3 afin de favoriser la cristallisation de la phase CaMoO_4 par rapport à la phase hydrosoluble Na_2MoO_4 . Ce choix de composition a permis d'éviter la cristallisation de la phase Na_2MoO_4 lors de nombreux traitements thermiques et même lors du refroidissement lent de la fonte (cf. fig. D.13 p. 244). Le contrôle de la composition du verre résiduel est lié aux choix de la composition et des traitements thermiques. Les compositions ont été choisies de telle sorte que les verres résiduels soient identiques au verre de référence (M0g) lorsque tout le molybdène cristallise sous forme de powellite. La cristallisation de la quasi totalité du molybdène sous forme CaMoO_4 a lieu après des traitements thermiques à 820°C avec des durées de quelques heures. Nous pouvons considérer que les verres résiduels de la série Mxg traitée thermiquement ont une composition similaire. En effet, il reste moins de 0.3 %mol dans les verres résiduels de la série Mxg-NCN (cf. fig. 3.26) et sûrement moins dans la série Mxg-N (pas de dissolution de petits cristaux lors du traitement thermique). La variété en taille et en concentration de cristaux de powellite est importante ce qui permet de répondre au dernier critère pour les échantillons contenant au moins 1.5 %mol en MoO_3 . Pour les échantillons

contenant 0.5 %mol en MoO_3 , il semble impossible d'obtenir des matériaux modèles riches en cristaux de powellite répartis de façon homogène en volume.

Remarque : l'obtention de cristaux de powellite plus gros pourrait ne pas être intéressante d'un point de vue de la tenue mécanique des vitrocéramiques.

Conclusions du chapitre 3

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de l'ajout croissant d'oxyde de molybdène dans un verre aluminoborosilicaté afin d'obtenir des vitrocéramiques riches en powellite. Les distributions en taille et en concentration de cristaux ont été contrôlées par différents traitements thermiques. Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- L'étude des échantillons coulés sur plaque montre que la cristallisation de la phase CaMoO_4 apparait entre 0.5 et 1.5 %mol en MoO_3 . Pour des teneurs supérieures ou égales à 2.5 %mol en MoO_3 , un phénomène de séparation de phase liquide-liquide a lieu lors de la synthèse. Cette séparation de phase entraine la formation de globules riches en éléments Ca, Mo et O qui cristallisent principalement sous forme de powellite pendant le refroidissement. Ces globules contiennent également des inclusions cristallines de quelques nanomètres très riches en Mo.
- Après un traitement thermique de nucléation à 750 ou 820°C, la quantité de powellite est fortement augmentée. Cependant, un traitement à 750°C ne permet pas d'homogénéiser la taille des cristaux, alors que celui à 820°C permet d'obtenir rapidement (moins de 200 min) une distribution en taille homogène. Néanmoins, des traitements thermiques plus longs sont nécessaires pour obtenir des cristaux homogènes ne comportant plus d'inclusions riches en Mo.
- Les deux traitements thermiques N et NCN, optimisés dans ce travail, permettent d'obtenir des vitrocéramiques avec des distributions en taille de cristaux variées tout en conservant un verre résiduel de composition similaire. Et ce, malgré le fait que la température de dissolution des petits cristaux de powellite soit plus faible que la température optimale de croissance.
- La composition des vitrocéramiques choisie pour ce travail, présente une très bonne résistance à la cristallisation de phases indésirables, comme Na_2MoO_4 . Seule la phase durable CaMoO_4 cristallise dans le cœur des échantillons lors de la trempe et après de nombreux traitements thermiques.

Références

- [1] T. Taurines and B. Boizot. Microstructure of powellite-rich glass-ceramics : a model system for high level waste immobilization. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 :1105–1111, 2012.
- [2] R.J. Short, R.J. Hand, and N.C. Hyatt. Molybdenum in nuclear waste glasses - incorporation, and redox state. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 757 :141–146, 2003.
- [3] M. Magnin. *Étude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [4] F. Farges, R. Siewert, G. Brown, A. Guesdon, and G. Morin. Structural environments around molybdenum in silicate glasses and melts I. influence of composition and oxygen fugacity on the local structure of molybdenum. *Can. Min.*, 44 :731–753, 2006.
- [5] M.A. Camacho-López, L. Escobar-Alarcón, and E. Haro-Poniatowski. Structural transformations in MoO_x ; thin films grown by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. A*, 78 :59–65, 2004.
- [6] J.F. Denatale and D.G. Howitt. A mechanism for radiation damage in silicate glasses. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 1 :489 – 497, 1984.
- [7] N. Ollier, G. Rizza, B. Boizot, and G. Petite. Effects of temperature and flux on oxygen bubble formation in Li borosilicate glass under electron beam irradiation. *J. Appl. Phys.*, 7 :73511, 2006.
- [8] E. Gürmen, E. Daniels, and J.S. King. Crystal structure refinement of SrMoO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 and BaWO_4 by neutron diffraction. *J. Chem. Phys.*, 55 :1093–1097, 1971.
- [9] A. Hazen, L. Finger, and J. Mariathasan. High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates. *J. Phys. Chem. Solids*, 46 :253–263, 1985.
- [10] S.N. Achary, S.J. Patwe, M.D. Mathews, and A.K. Tyagi. High temperature crystal chemistry and thermal expansion of synthetic powellite CaMoO_4 : A high temperature X-ray diffraction (HT-XRD) study. *J. Phys. Chem. Solids*, 67 :774–781, 2006.
- [11] C. Mendoza. *Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées terres rares. Application au comportement à long terme des matrices de confinement des déchets nucléaires*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2010.
- [12] N. Chouard. *Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [13] L. Aleksandrov, T. Komatsu, R. Iordanova, and Y. Dimitriev. Structure study of MoO_3 - ZnO - B_2O_3 glasses by Raman spectroscopy and formation of α - ZnMoO_4 nanocrystals. *Opt. Mater.*, 33(6) :839 – 845, 2011.
- [14] S. Sharma, T. Cooney, W. Zifu, and S. Van der Laan. Raman band assignments of silicate and germanate glasses using high-pressure and high-temperature spectral data. *J. Raman Spectrosc.*, 28 :697–709, 1997.
- [15] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard, and G. Calas. Raman study of β - irradiated glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 243 :268–272, 1999.

-
- [16] W.L. Konijnendijk and J.M. Stevels. The structure of borosilicate glasses studied by Raman spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*, 20 :194–224, 1976.
 - [17] F.L. Galeener. Planar rings in glasses. *Solid State Commun.*, 44 :1037–1040, 1982.
 - [18] F. L. Galeener. Planar rings in vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids*, 49 :53 – 62, 1982.
 - [19] T. Sekiya, N. Mochida, and S. Ogawa. Structural study of MoO₃ - TeO₂ glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 185 :135 – 144, 1995.
 - [20] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, and D. Neuville. Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO₃ by MAS -NMR and Raman spectroscopies. *J. Nucl. Mater.*, 396 :94–101, 2010.
 - [21] P. McMillan. Structural studies of silicate glasses and melts - applications and limitations of Raman spectroscopy. *Amer. Mineral.*, 69 :622–644, 1984.
 - [22] P. McMillan. A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgO-SiO₂. *Amer. Mineral.*, 69 :645–659, 1984.
 - [23] B.N. Meera, A.K. Sood, N. Chandrabhas, and J. Ramakrishna. Raman study of lead borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 126 :224 – 230, 1990.
 - [24] N. Buzgar and A. Apopei. The raman study of certain carbonates. *Geologie Tomul LV*, 2 :97–112, 2009.
 - [25] S. I. Andronenko, I. Stiharu, C. Menard, D. Lacroix, and K. Misra. EPR/FMR, FTIR, X-Ray and Raman investigations of Fe-doped SiCN ceramics. *Appl. Magn. Reson.*, 38 :385–402, 2010.
 - [26] D. Kinser and L. Hench. Hot stage transmission electron microscopy of crystallisation in a lithia-silicate glass. *J. Mater. Sci.*, 5 :369–373, 1970.
 - [27] E. Brackx, B. Pelloux, C. Merlet, O. Dugne, and S. Schuller. Quantification of boron by EPMA in nuclear glasses. In *Journées plénières du GNR MATINEX 2011*, 2012.
 - [28] S. Schuller, O. Pinet, A. Grandjean, and T. Blisson. Phase separation and crystallization of borosilicate glass enriched in MoO₃, P₂O₅, ZrO₂, CaO. *J. Non-Cryst. Solids*, 354 :296–300, 2008.
 - [29] S. Schuller, O. Pinet, and B. Penelon. Liquid-liquid phase separation process in borosilicate liquids enriched in molybdenum and phosphorus oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 :447–454, 2011.
 - [30] D. Li, E. G. F. Sengers, F. J. J. G. Janssen, and H. Waal. Morphologies of CaMoO₄ crystals in simulated nuclear waste disposal glass. *J. Mater. Sci. Lett.*, 11 :928–929, 1992.
 - [31] X. Orlhac. *Étude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme*. PhD thesis, Université de Montpellier II, 1999.
 - [32] D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, and M. Lenoir. Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of SiO₂-Na₂O-CaO-B₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 :774–783, 2007.
 - [33] A. Quintas. *Étude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2007.

- [34] A. Quintas, T. Charpentier, O. Majerus, D. Caurant, J.L. Dussossoy, and P. Vermaut. NMR study of a rare-earth aluminoborosilicate glass with varying CaO-to-Na₂O ratio. *Appl. Magn. Reson.*, 32 :613–634, 2077.

Chapitre 4

Étude de l'effet de l'ajout de terres rares sur la cristallisation des vitrocéramiques

4.1 Étude des échantillons coulés sur plaque	113
4.1.A Morphologie, taille et répartition des cristaux	113
4.1.A.1 Série Mxg1	113
4.1.A.2 Série M25gy	116
4.1.A.3 Série 2L	119
4.1.B Nature des phases cristallisées	119
4.1.B.1 Série Mxg1	120
4.1.B.2 Série M25gy	121
4.1.B.3 Série 2L	125
4.2 Étude des échantillons après traitement de nucléation (N)	126
4.2.A Morphologie, taille et répartition des cristaux	126
4.2.A.1 Série Mxg1-N	126
4.2.A.2 Série 2L-N	128
4.2.B Nature des phases cristallisées	129
4.2.B.1 Série Mxg1-N	129
4.2.B.2 Série 2L-N	131
4.2.C Cristallisation de surface	132
4.2.D Étude de la nucléation par MET	134
4.3 Étude des échantillons après traitement de nucléation, croissance et nucléation (NCN)	137

4.3.A Morphologie, taille et répartition des cristaux	137
4.3.A.1 Série Mxg1-NCN	137
4.3.A.2 Série 2L-NCN	138
4.3.B Nature des phases cristallisées et quantification	139
4.3.B.1 Série Mxg1-NCN	139
4.3.B.2 Série 2L-NCN	142
4.4 Discussion du chapitre 4	143
Conclusions du chapitre 4	146
Références	147

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence de la teneur en terres rares sur la cristallisation de vitrocéramiques riches en oxyde de molybdène. Les analyses de trois séries d'échantillons sont détaillées. La série Mxg1, analogue à la série Mxg analysée dans le chapitre précédent, qui contient de l'oxyde de gadolinium à hauteur de 1 %mol permet d'étudier l'effet de la teneur en terres rares avec une large gamme de concentrations en MoO_3 (0.5 à 4.5 %mol). La série M25gy permet d'étudier l'effet d'une teneur croissante en oxyde de gadolinium (de 0 à 2 %mol) pour une concentration fixe en oxyde de molybdène (2.5 %mol). Enfin, la série 2L permet d'étudier à la fois l'effet du codopage en terre rare (Gd/Nd) et l'effet de la complexification de la matrice vitreuse.

4.1 Étude des échantillons coulés sur plaque

Dans cette partie, les microstructures des échantillons des séries Mxg1, M25gy et 2L après la trempe sont analysées.

4.1.A Morphologie, taille et répartition des cristaux

La morphologie, la taille et la répartition des cristaux des échantillons après la trempe ont été analysées par différentes techniques de microscopie électronique (MET, STEM et MEB).

4.1.A.1 Série Mxg1

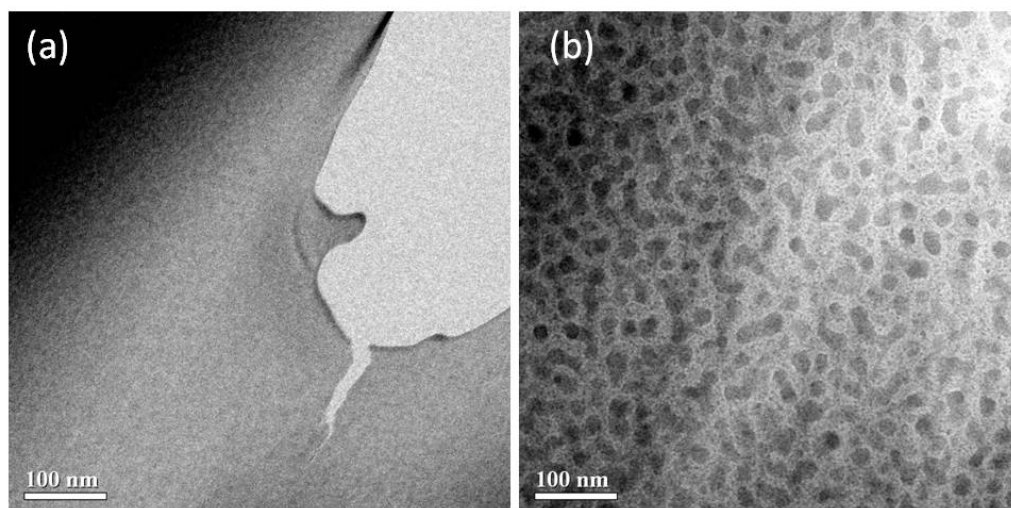


FIGURE 4.1 – Clichés MET d'échantillons de la série Mxg1 coulés sur plaque. (a) M05g1, l'échantillon est homogène. (b) M15g1, l'échantillon présente une séparation de phase verre-verre.

Les clichés MET des échantillons M05g1 et M15g1 sont donnés sur la figure 4.1. Ces observations mettent

en évidence l'apparition d'hétérogénéités à partir de 1.5 %mol en MoO_3 ¹. En effet, l'échantillon M05g1 est homogène à l'échelle du MET, alors que la microstructure de l'échantillon M15g1 montre qu'un phénomène de séparation de phase a eu lieu pendant la synthèse. L'origine de cette séparation de phase est liée à la teneur en Gd_2O_3 puisque le verre résiduel de l'échantillon M15g ne présente pas de séparation de phase à cette échelle (cf. § 3.1.A p.80). De plus, cet échantillon semble amorphe contrairement à son homologue M15g qui comporte des nano cristaux de powellite. Il semble donc que l'ajout de Gd_2O_3 inhibe la cristallisation de CaMoO_4 en "solubilisant" les ions Mo^{6+} . Cet aspect sera étudié plus en détail avec la série M25gy (cf. § 4.1.A.2 p. 116).

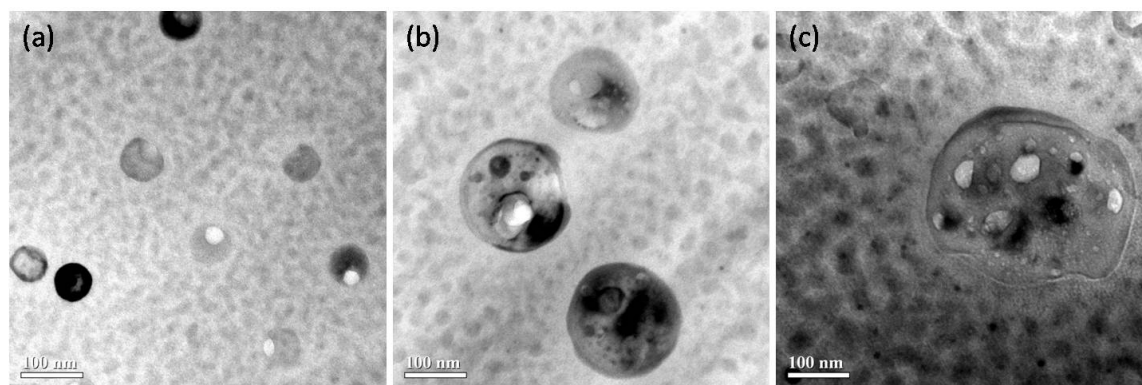


FIGURE 4.2 – Clichés MET des globules riches en powellite présents dans des échantillons de la série Mxg1 coulés sur plaque. (a) M25g1, (b) M35g1, (c) M45g1. Tous les échantillons contiennent des globules hétérogènes (50-300 nm de diamètre) riches en powellite et molybdène. Le grandissement est identique pour tous les clichés.

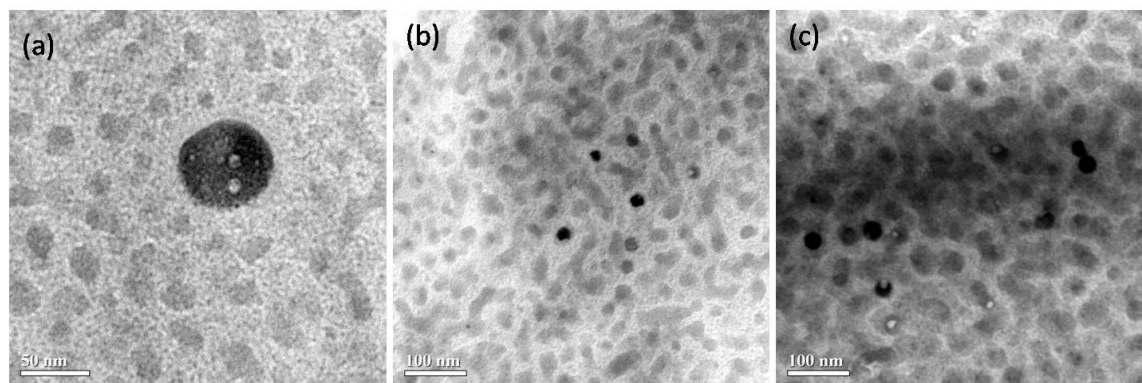


FIGURE 4.3 – Clichés MET du verre résiduel des échantillons de la série Mxg1 coulés sur plaque. (a) M25g1, (b) M35g1, (c) M45g1. Tous les verres résiduels semblent présenter une séparation de phase verre-verre.

Pour les autres échantillons de la série Mxg1, les mêmes évolutions de microstructure que pour la série Mxg sont observées. À partir de $[\text{MoO}_3] = 2.5$ %mol, des globules sphériques hétérogènes sont répartis de façon homogène en volume (cf. fig. 4.2). Ces globules hétérogènes contiennent des cavités et leur taille augmente avec la teneur initiale en MoO_3 (de 50 à 300 nm de diamètre). L'analyse par MET haute résolution des globules

1. La comparaison des clichés des deux verres M05g1 et M15g1 indique que les hétérogénéités présentes dans M15g1 sont liées à la structure du verre et non à la préparation ou à l'observation par MET (effet du faisceau).

montre qu'ils sont principalement constitués de powellite cristallisée. Une deuxième population de particules apparaît à partir d'une teneur de 3.5 %mol en MoO_3 , elle est constituée de globules de powellite dont le diamètre varie entre 10 et 30 nm (cf. fig. 4.3,(b,c)). La comparaison de la distribution en taille des globules entre les séries Mxg1 et Mxg montre clairement que la taille est bien inférieure pour les globules présents dans la série Mxg1. Ceci suggère donc que l'augmentation de la teneur en terre rare influence les phénomènes de séparation de phases liées à la teneur en MoO_3 . De plus, la seconde population de particules (diamètre de 10-30 nm) est beaucoup moins importante dans la série Mxg1 que dans la série Mxg. L'ajout de Gd_2O_3 entraîne donc également une modification des processus de nucléation croissance dans le verre.

Les clichés de la figure 4.3 et le cliché (b) de la figure 4.1 mettent en évidence une séparation de phase dans le verre résiduel des échantillons de la série Mxg1 contenant au moins 1.5 %mol en MoO_3 . La microstructure associée à cette séparation de phase ne semble pas évoluer de façon significative avec l'augmentation de la teneur en MoO_3 . En effet, la taille caractéristique des sous réseaux dans les verres résiduels se situe autour de 30 nm. Cette séparation de phase est donc liée à la teneur en Gd_2O_3 mais n'apparaît que pour des teneurs en MoO_3 supérieures à 1.5 %mol.

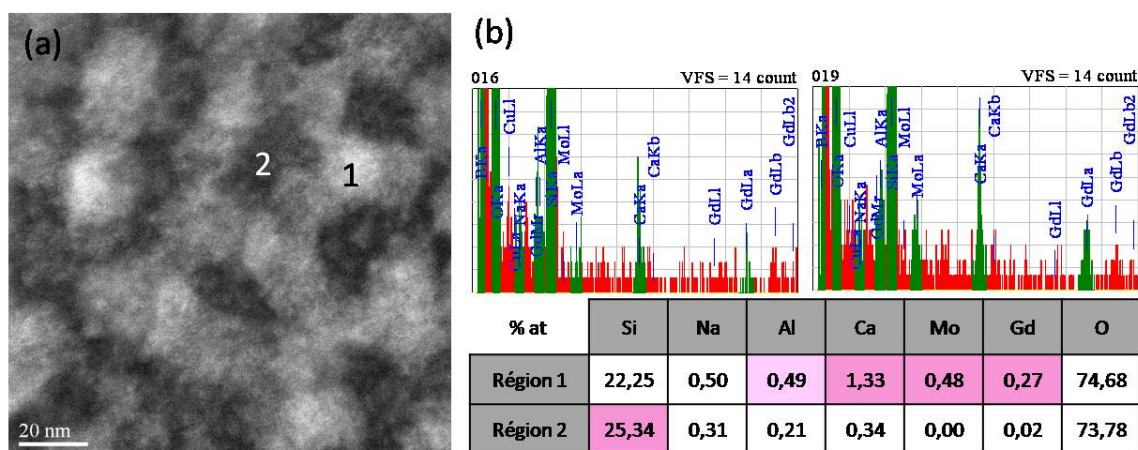


FIGURE 4.4 – Analyse de la séparation de phase dans le verre résiduel de l'échantillon M25g1 coulé sur plaque. (a) Cliché STEM-HAADF du verre résiduel dans M25g1, avec la présence de deux sous réseaux. Le réseau apparaissant en clair est enrichi en éléments lourds. (b) Analyse EDX des deux sous réseaux (moyenne sur 3 points pour chaque sous réseau). L'un est enrichi en silicium, l'autre est principalement enrichi en molybdène, gadolinium et calcium.

Afin de mieux comprendre l'origine de la séparation de phase dans le verre résiduel, l'échantillon M25g1 a été analysé par STEM + EDX. Cette analyse est présentée sur la figure 4.4. Les images HAADF mettent en évidence une différence de composition chimique entre les deux sous réseaux vitreux, ce qui est confirmé par l'analyse par EDX. Les régions claires sont enrichies en éléments lourds Mo, Gd et en éléments Ca et Al, alors que les régions plus sombres sont appauvries en ces éléments et enrichies en silicium. Par cette analyse, il n'est pas possible de localiser le bore.

L'étude de la série Mxg1 coulée sur plaque montre, par comparaison avec l'étude de la série Mxg, que l'augmentation de la teneur en Gd_2O_3 modifie de manière significative la microstructure des verres et des vitrocéramiques. La séparation de phase liée à la teneur en MoO_3 est moins marquée que dans la série Mxg. En revanche, pour $[MoO_3] \geq 1.5$ %mol, le verre résiduel présente une décomposition spinodale [1] (cf. annexe C p. 225). L'étude de la série M25gy dans le paragraphe suivant permet de mieux comprendre l'effet de la teneur en terre rare sur la microstructure des échantillons.

4.1.A.2 Série M25gy



FIGURE 4.5 – Photographies des échantillons de la série M25gy coulés sur plaque. Les échantillons M25g0, M25g015 et M25g1 sont opaques et l'échantillon M25g2 est opalescent.

L'effet de l'ajout de Gd_2O_3 sur la cristallisation des échantillons de la série M25gy est visible à l'œil nu. En effet, plus la teneur en Gd_2O_3 est élevée, moins l'échantillon est opaque (cf. fig. 4.5). Ceci signifie que la taille et/ou la concentration des hétérogénéités diminue.

Ceci est confirmé par les clichés MET de la figure 4.6. Pour des teneurs en Gd_2O_3 entre 0 et 1 %mol, des globules de powellite sont présents et leur taille diminue fortement (de 150 à 50 nm de diamètre). De même, la seconde population de cristaux de powellite, de 10 à 30 nm de diamètre, voit sa concentration et sa taille moyenne fortement diminuer avec l'ajout d'oxyde de gadolinium. Ces changements s'accompagnent d'une séparation de phase du verre à partir de 1 %mol en Gd_2O_3 . Celle-ci est visible dans les échantillons M25g1, M25g2 et M25n2 (homologue de M25g2 contenant 2 %mol en Nd_2O_3) sur la figure 4.6,(c,d,e). La taille caractéristique de la séparation de phase verre-verre dépend à la fois de la concentration en Gd_2O_3 et de la nature de la terre rare. La taille des sous réseaux dans le verre résiduel de l'échantillon M25g1 est de l'ordre de 30 nm, alors qu'elle est de 50 nm pour l'échantillon M25g2. Une taille de l'ordre de 70 nm est observée pour l'échantillon M25n2. Cette séparation de phase dans le verre s'accompagne d'une inhibition très importante de la séparation de phase liée au molybdène et de la nucléation/croissance des cristaux de powellite. Une étude STEM + EDX a été réalisée sur les échantillons M25g2 et M25n2 afin de mieux comprendre la structure du verre séparé.

L'analyse par STEM et MET haute résolution de l'échantillon M25g2 est donnée sur la figure 4.7. Les

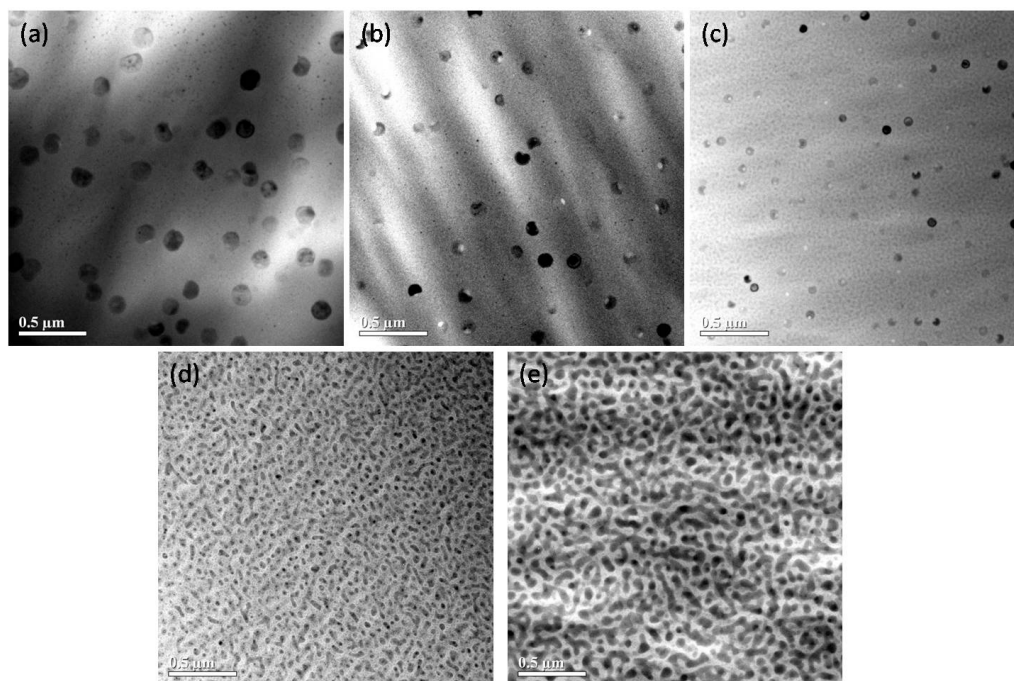


FIGURE 4.6 – Clichés MET des verres de la série M25gy (a,b,c,d) et M25n2 (e) coulés sur plaque. (a) M25g0, (b) M25g015, (c) M25g1, (d) M25g2, (e) M25n2. Le grandissement est identique pour tous les clichés.

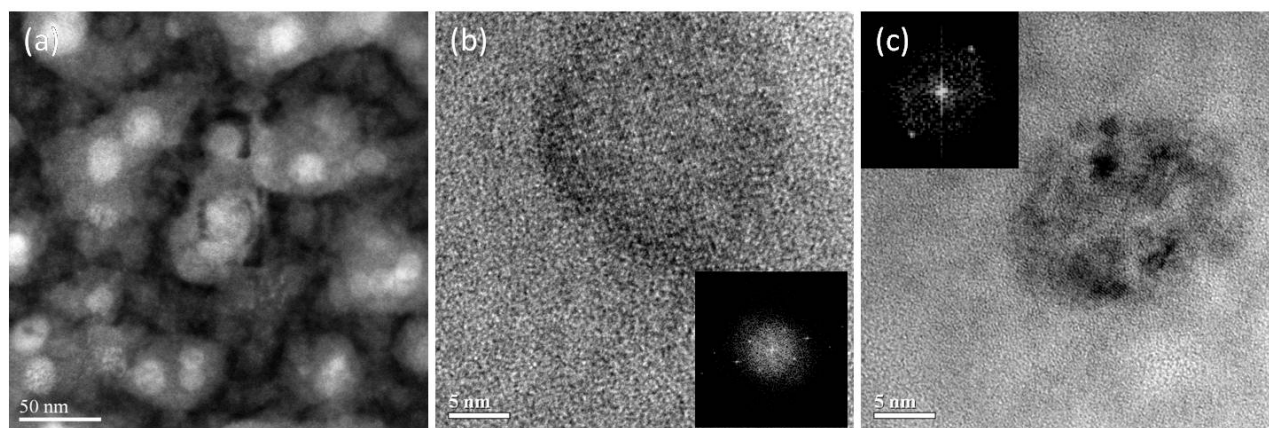


FIGURE 4.7 – Analyse de la cristallisation dans l'échantillon M25g2 coulé sur plaque. (a) Cliché STEM-HAADF. (b) Cliché MET-HR d'une cristallite de powellite. (c) Cliché MET-HR d'un amas contenant des particules cristallisées qui ne sont pas de la powellite. La transformée de Fourier des clichés haute résolution est donnée en médaillon.

images HAADF (cf. fig. 4.7,(a), par exemple) indiquent la présence de phases de contrastes différents, les phase claires contiennent des globules sphériques très clairs, donc très riches en éléments lourds. Cependant, l'échantillon présente une porosité importante, et l'analyse par EDX n'a pas permis de mettre en évidence une différence de composition chimique entre les deux sous réseaux de verre. L'origine de cette porosité est inconnue, elle provient de la synthèse ou de la préparation de la lame mince pour l'observation en microscopie électronique². Les globules très clairs sont riches en éléments lourds (Gd et Mo) d'après l'analyse EDX et deux types de structure ont pu être identifiés. Les globules peuvent être composés de powellite de 10-15 nm de diamètre comme illustré sur la figure 4.7,(b). Il peuvent également être constitués d'amas de particules cristallines de 2 nm de diamètre environ (cf. fig. 4.7,(c)). L'analyse par transformée de Fourier, montre que la distance inter-réticulaire la plus fréquente est la même que celle des inclusions très riches en molybdène dans les globules riches en powellite des échantillons de la série Mxg (cf. § 3.1.A p. 80). Ces nano cristallites sont donc vraisemblablement de la même nature que ces inclusions. Ces amas de cristallites (cf. fig. 4.7,(c)) laissent penser que c'est la structure qui précède la cristallisation de la phase powellite (cf. fig. 4.7,(b)) .

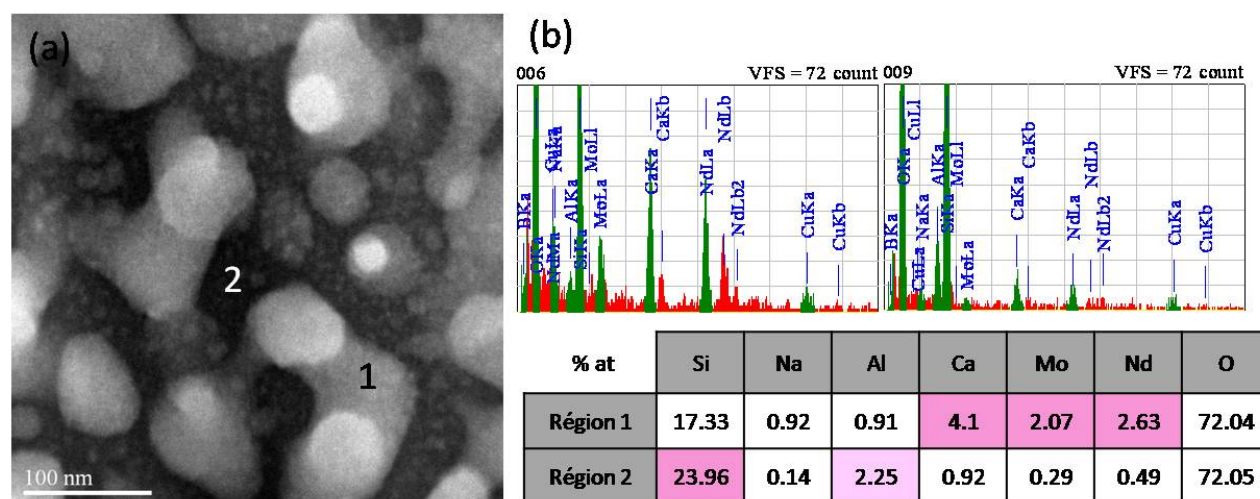


FIGURE 4.8 – Analyse de la séparation de phase dans le verre résiduel de l'échantillon M25n2 coulé sur plaque. (a) Cliché STEM-HAADF du verre résiduel dans M25n2, avec la présence de deux sous réseaux. Le réseau apparaissant en clair est enrichi en éléments lourds. (b) Analyse EDX des deux sous réseaux (moyenne sur 5 points pour chaque sous réseau). L'un est enrichi en silicium, l'autre est principalement enrichi en molybdène, gadolinium et calcium.

Une analyse similaire par STEM+EDX a été réalisée sur l'échantillon M25n2. Cet échantillon présente une porosité bien plus faible que l'échantillon M25g2. La structure est complexe et présente de fortes variations de composition chimique. Aucune phase cristalline n'a été détectée par les techniques classiques (diffraction électronique en aire sélectionnée, imagerie haute résolution par MET et imagerie par STEM). L'analyse par

2. Des éclats du verre M25g2 ont été analysés par MET afin de vérifier que la séparation de phase verre-verre est présente avant l'attaque par faisceau d'ions utilisée pour la préparation de la lame mince. Une analyse par STEM sur éclats pourrait donner plus d'indications sur l'origine de la porosité (avec un MET classique il est difficile de distinguer une porosité de ce type).

EDX met également en évidence la présence de deux sous réseaux de compositions chimiques différentes comme dans l'échantillon M25g1 (cf. fig. 4.4). Le réseau en clair sur les clichés HAADF est très enrichi en éléments Mo, Nd et Ca, alors que le réseau sombre est principalement enrichi en Si et Al. Ces observations sont similaires à celles de l'échantillon M25g1, à l'exception de l'élément Al. Dans l'échantillon M25g1, il semble que l'élément Al se situe préférentiellement dans le réseau riche en éléments lourds, alors que c'est le contraire dans l'échantillon M25n2. Le manque de statistique de ces analyses ne permet pas de savoir si cette différence de spéciation est réelle ou due à la mesure.

4.1.A.3 Série 2L

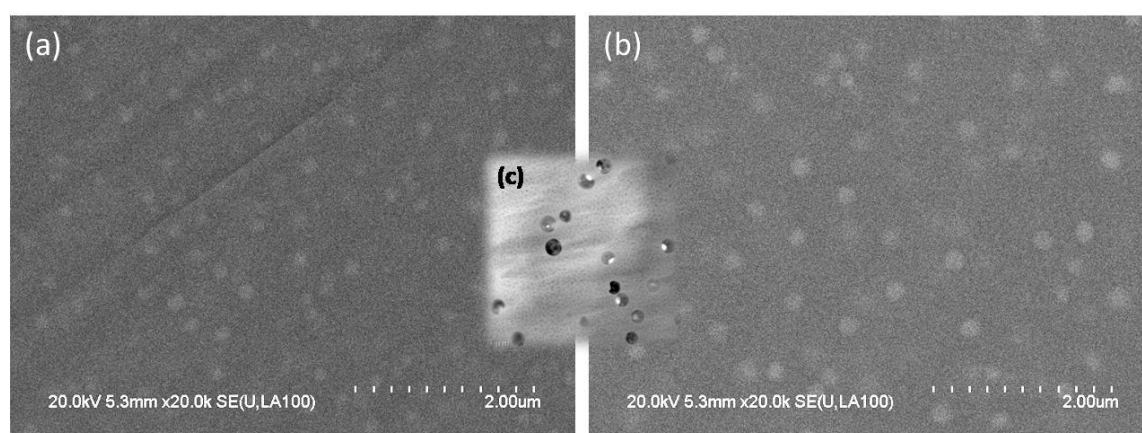


FIGURE 4.9 – CLichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons de la série 2L coulés sur plaque, (a) M352L, (b) SM2L. Le cliché (c) est un cliché MET de l'échantillon M35g1 remis à la même échelle que les clichés (a) et (b) afin de comparer la microstructure des trois échantillons.

Les clichés MEB des échantillons de la série 2L sont donnés sur la figure 4.9. Des globules riches en éléments lourds sont présents dans les deux échantillons et leur diamètre est compris entre 150 et 200 nm. À l'échelle du MEB, il ne semble pas y avoir de différences majeures entre les microstructures des deux échantillons. De plus, la comparaison avec la microstructure de l'échantillon M35g1 (cf. cliché MET fig. 4.9,(c)) suggère que l'effet du codopage Gd/Nd (comparaison entre M35g1 et M352L) ou de la complexification de la matrice vitreuse (comparaison entre M352L et SM2L) est faible. Les différences de microstructure après une coulée sur plaque ne sont pas visibles par MEB. En revanche, une étude par MET donnerait plus d'informations sur la présence éventuelle d'une séparation de phase dans le verre résiduel et sur la structure des globules riches en éléments lourds.

4.1.B Nature des phases cristallisées

Dans cette partie, l'analyse des phases cristallines est faite par DRX et Raman. La spectroscopie Raman est également utilisée pour suivre les modifications structurales des verres résiduels en fonction de la teneur en

terre rare.

4.1.B.1 Série Mxg1

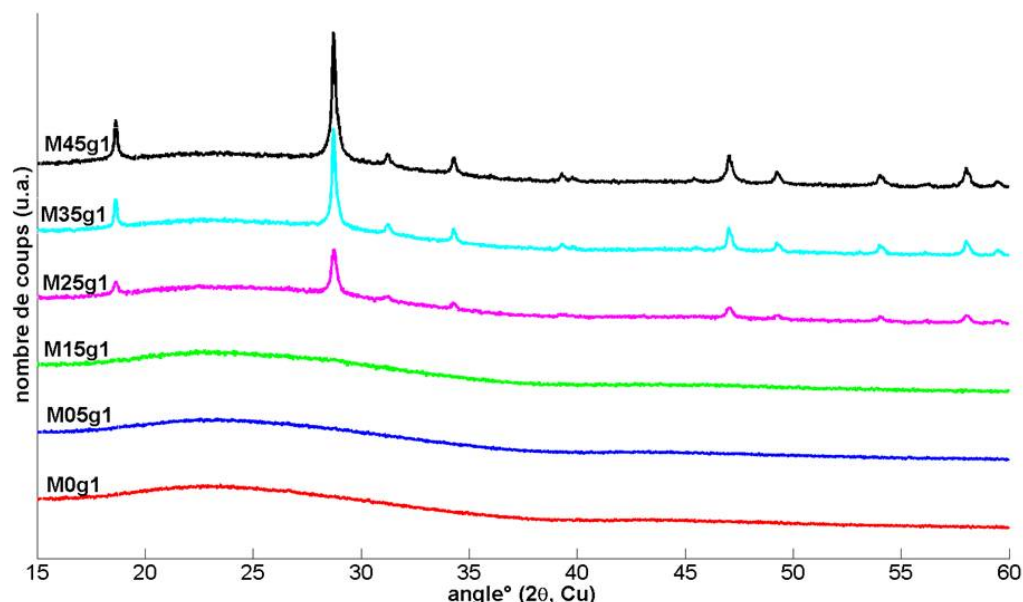


FIGURE 4.10 – Diagrammes de DRX des échantillons coulés sur plaque de la série Mxg1. Tous les pics de diffraction sont attribués à la phase CaMoO_4 (fiche JCPDS 01-077-2238).

Les diagrammes de DRX des échantillons coulés sur plaque de la série Mxg1 sont donnés sur la figure 4.10. Pour des teneurs en MoO_3 entre 0 et 1.5 %mol, aucune phase cristalline n'est détectée par DRX. À partir de 2.5 %mol en MoO_3 , les échantillons contiennent de la powellite. Le seuil de cristallisation se situe donc entre 1.5 et 2.5 %mol en MoO_3 , ce qui est compatible avec les observations MET. Ce seuil est donc supérieur à celui observé pour la série Mxg, qui lui se situe entre 0.5 et 1.5 %mol. L'ajout de Gd_2O_3 inhibe donc la cristallisation de powellite.

Les spectres Raman des échantillons coulés sur plaque de la série Mxg1 sont illustrés sur la figure 4.11. Pour des teneurs en MoO_3 inférieures à 1.5 %mol, les raies Raman de la powellite ne sont pas observées. L'ajout de MoO_3 se traduit par l'augmentation des raies à 350 et 918 cm^{-1} , qui sont respectivement liées aux modes de flexion et de vibration d'élongation symétrique des liaisons Mo-O des tétraèdres MoO_4^{2-} dilués dans le verre [2–4]. À partir de 2.5 %mol en MoO_3 , les raies de la phase powellite sont visibles. Le seuil de cristallisation de la powellite est donc le même que celui déduit de l'analyse par DRX. Un pic fin à 1002 cm^{-1} est présent dans les échantillons de la série Mxg1 qui ne contiennent pas la phase powellite, c'est le même pic qui apparaît après le traitement NCN dans les échantillons non cristallisés de la série Mxg-NCN (cf. fig. 3.27 p. 103). Ce pic n'a pas pu être attribué dans ce travail, mais il est principalement présent dans les échantillons contenant peu de MoO_3 et du Gd_2O_3 . De plus, le fait qu'il soit présent après la coulée dans les échantillons Mxg1 et pas dans

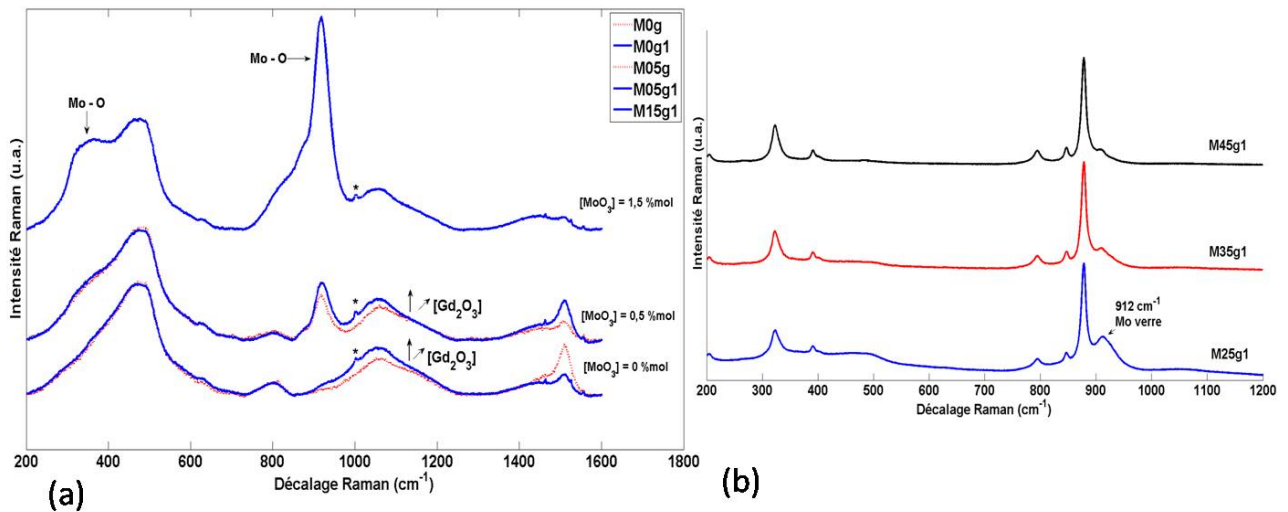


FIGURE 4.11 – Spectres Raman des échantillons coulés sur plaque de la série Mxg1. (a) Échantillons non cristallisés. Une ligne de base a été retirée pour éliminer la contribution de la diffusion Rayleigh et les spectres sont normalisés à la raie à 480 cm^{-1} . Le pic indexé par * n'a pas été identifié (b) Échantillons contenant la phase powellite. Les spectres sont normalisés à la raie la plus intense.

les échantillons de la série Mxg laisse penser que cette phase contient du gadolinium (un silicate de gadolinium par exemple).

La figure 4.11,(a) illustre l'effet de l'ajout de Gd_2O_3 sur les spectres Raman de verres non cristallisés des séries Mxg et Mxg1. L'ajout de Gd_2O_3 entraîne une modification des bandes Raman de la région $950\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux espèces Q^n . Le rapport d'aire entre la bande à 475 cm^{-1} est la bande des Q^n donne une indication sur le degré de polymérisation du verre [5]. Ce rapport diminue avec l'ajout de Gd_2O_3 , donc le degré de polymérisation décroît avec l'ajout de Gd_2O_3 . Cette évolution a déjà été observée dans la littérature [6]. Notons qu'il est difficile de comparer la bande liée au molybdène dilué dans le verre, puisque elle est influencée par la bande des Q^n . Les analyses par MET mettent en évidence une séparation de phase dans le verre M15g1 (cf. fig. 4.2,(b)). Cependant, aucun signe de démixtion du verre n'est visible sur son spectre Raman, notamment dans la région des modes de respiration des borates ($600\text{ - }840\text{ cm}^{-1}$).

4.1.B.2 Série M25gy

Les diagrammes de DRX des échantillons coulés sur plaque de la série M25gy sont donnés sur la figure 4.12. Jusqu'à une teneur de 1 %mol en Gd_2O_3 , tous les pics de la phase powellite sont visibles sur les diagrammes de DRX et l'augmentation de la teneur en Gd_2O_3 se traduit par une chute brutale de l'aire des pics de DRX. L'échantillon M25g2 est très peu cristallisé et l'échantillon M25n2 est amorphe d'après la DRX. Ces observations sont en accord avec les observations MET, qui montrent une forte chute de la concentration en cristaux de powellite avec l'ajout de terres rares.

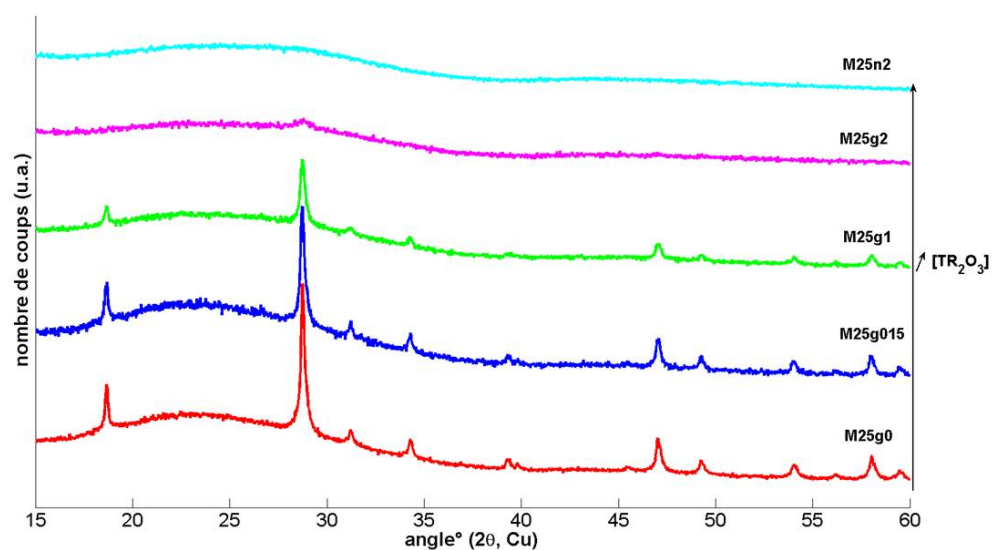


FIGURE 4.12 – Diagrammes de DRX des échantillons coulés sur plaque de la série M25gy. Tous les pics de diffraction sont attribués à la phase CaMoO_4 (fiche JCPDS 01-077-2238).

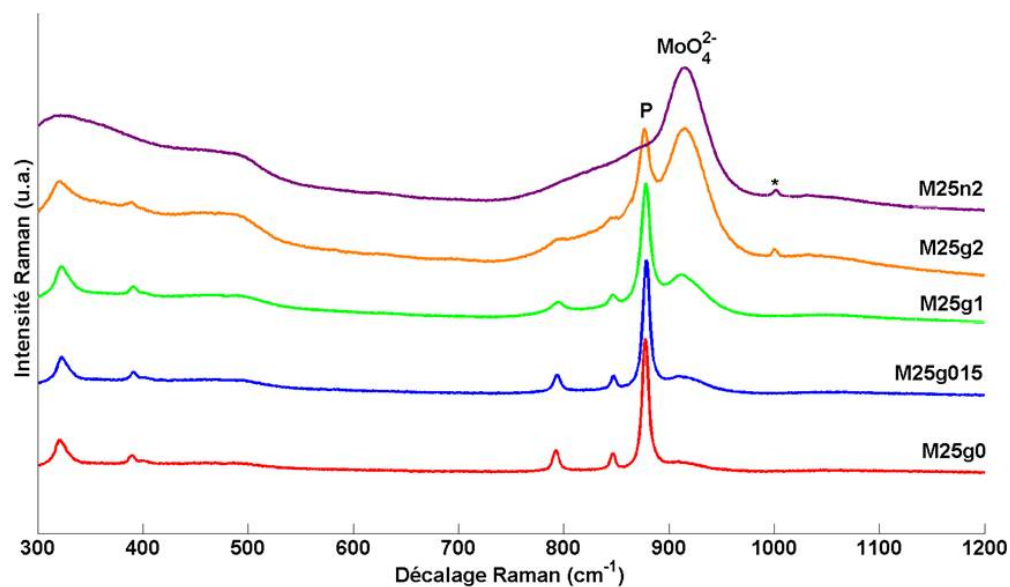


FIGURE 4.13 – Spectres Raman des échantillons coulés sur plaque de la série M25gy. Les spectres sont normalisés à la raie la plus intense. P : pic principal de la powellite, * pic non attribué.

Les spectres Raman des échantillons coulés sur plaque de la série M25gy sont donnés sur la figure 4.13. Les pics attribués à la phase powellite sont présents sur tous les spectres sauf sur celui de l'échantillon M25n2, ce qui est cohérent avec les analyses par MET et DRX. L'intensité relative de la raie principale de la powellite et de la raie attribuée aux tétraèdres MoO_4^{2-} dilués dans le verre varie fortement avec la teneur en terre rare. Ceci traduit une augmentation de la proportion du molybdène qui se trouve dans la phase vitreuse³. À partir de 2 %mol en terre rare un pic fin à 1002 cm^{-1} est présent. Ce pic a déjà été observé dans des échantillons non cristallisés contenant 0.15 et 1 %mol en Gd_2O_3 .

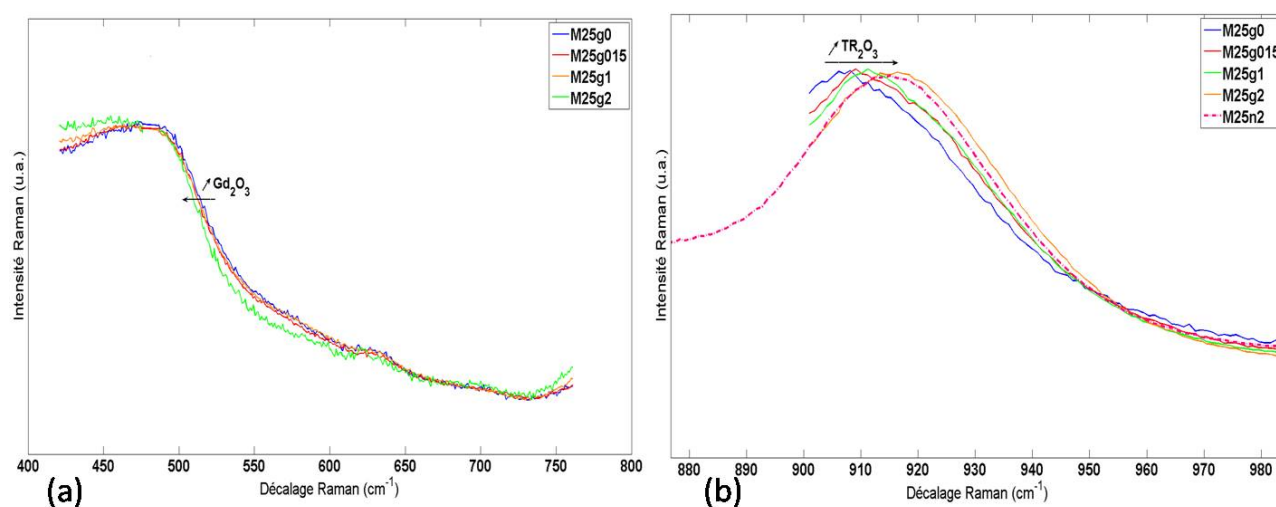


FIGURE 4.14 – Spectres Raman des échantillons coulés sur plaque de la série M25gy. (a) Région des modes de vibration et d'élongation des liaisons Si-O-Si. Les spectres sont normalisés à la raie à 480 cm^{-1} . (b) Région de la bande associée aux entités MoO_4^{2-} dilués dans le verre.

Afin d'analyser les évolutions structurales des verres résiduels en fonction de la teneur en terre rare, les spectres Raman dans les régions $400 - 750\text{ cm}^{-1}$ (modes de vibrations des liaisons Si-O-Si) et $880 - 980\text{ cm}^{-1}$ (modes de vibrations des entités MoO_4^{2-} diluées dans le verre) sont illustrés sur la figure 4.14. Avec l'augmentation de la teneur en terre rare, la bande Raman vers 480 cm^{-1} se déplace vers les basses fréquences, ce qui traduit une augmentation de l'angle moyen T-O-T (avec $T = \text{Si}, \text{Al}$) [7, 8]. Nous pouvons également déduire qu'il n'y a pas de modifications importantes avec l'ajout de Gd_2O_3 dans la région des modes de respiration des borates. D'après les spectres Raman, il ne semble pas y avoir de modes liés à la démixtion du verre avec un sous réseau riche en structures de type métaborates [9].

Par ailleurs, la bande associée aux modes de vibration d'élongation symétrique des liaisons Mo-O des tétraèdres de MoO_4^{2-} dilués dans le verre se déplace vers les hautes fréquences [3, 4]. L'environnement local du molybdène est donc modifié par l'ajout de terres rares. La comparaison des spectres des échantillons M25g2

3. En Raman, l'étude des intensités relatives entre plusieurs phases n'est valable que si la taille de la zone sondée par le faisceau est très supérieure à la taille des cristaux de ces phases et que la répartition de ces cristaux est homogène. Il faut donc s'assurer que les intensités relatives ne varient pas spatialement dans le matériau pour pouvoir en tirer des informations.

et M25n2 semble montrer que l'environnement du molybdène est moins modifié par l'ajout de Nd_2O_3 que par l'ajout de Gd_2O_3 . Une évolution similaire a été observée dans des verres aluminoborosilicatés riches en oxyde de néodyme [10]. Dans des verres des systèmes SiO_2 - CaO - MoO_3 et SiO_2 - Na_2O - MoO_3 , D. Caurant et al. ont montré que la raie du molybdène dilué dans le verre se déplace de 923 cm^{-1} à 902 cm^{-1} lorsque l'on remplace le calcium par le sodium dans les verres [3]. D'après ces auteurs, la position de la bande du molybdène est liée à la force de champ des compensateurs de charge des entités MoO_4^{2-} . Le déplacement vers les hautes fréquences avec l'ajout de terres rares pourrait donc être dû à l'augmentation de la proportion de tétraèdres compensés par des cations TR^{3+} qui ont une force de champ plus grande que les cations Ca^{2+} et Na^+ . Le fait que les échantillons contiennent plus ou moins de powellite ne devrait pas changer de façon significative la proportion de tétraèdres MoO_4^{2-} compensés par un cation Ca^{2+} puisqu'ils sont dans une proportion un pour un dans la phase CaMoO_4 .

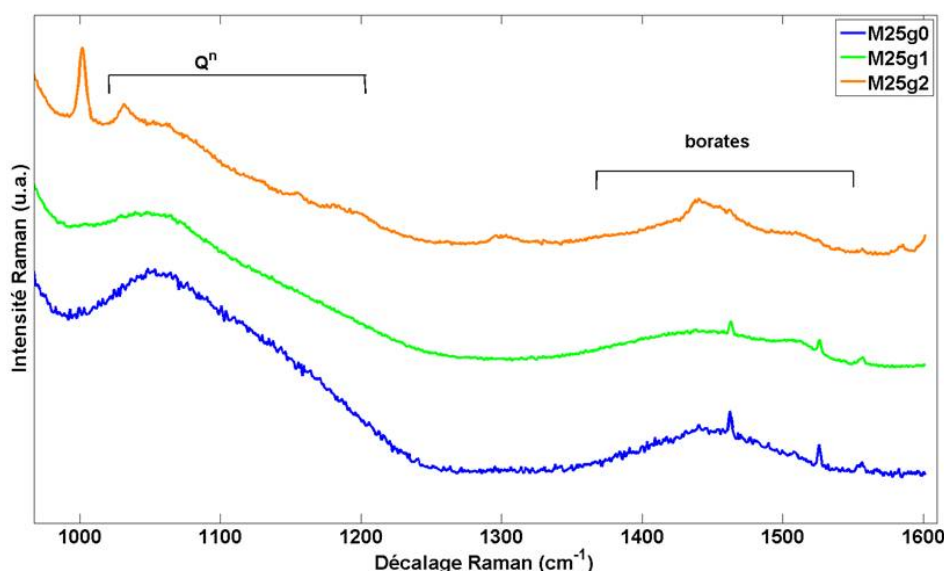


FIGURE 4.15 – Spectres Raman des échantillons M25g0, M25g1 et M25g2 coulés sur plaque dans la région $1000 - 1600\text{ cm}^{-1}$.

Par STEM + EDX, nous avons mis en évidence la présence d'une séparation verre-verre dans les échantillons M25g1, M25g2 et M25n2. Afin de savoir si cette séparation de phase entraîne la formation d'un sous réseau silicaté et d'un sous réseau borosilicaté, nous avons analysé la bande Raman entre 1300 et 1600 cm^{-1} associée aux modes d'élongation de la liaison B-O [9]. Les spectres sont présentés sur la figure 4.15, le spectre de l'échantillon M25g015 n'est pas exploitable du fait de la présence d'une bande très intense non identifiée vers 1510 cm^{-1} (cf. p. 87). Les bandes des Q^n et des borates évoluent avec la concentration en Gd_2O_3 , mais l'évolution de la bande associée aux espèces Q^n n'est pas analysable. Plusieurs contributions apparaissent sur le spectre de l'échantillon M25g2, notamment dans la région des borates vers 1450 cm^{-1} . Ces contributions sont vraisemblablement les signatures de la décomposition spinodale observée par MET, mais des analyses supplémentaires sont nécessaires

pour étudier le rôle du bore⁴. Notons que le pic à 1002 cm^{-1} , non attribué, apparaît à partir de 2 %mol en Gd_2O_3 . Ceci laisse supposer que ce pic est liée à la présence d'une phase cristalline riche en élément Gd.

4.1.B.3 Série 2L

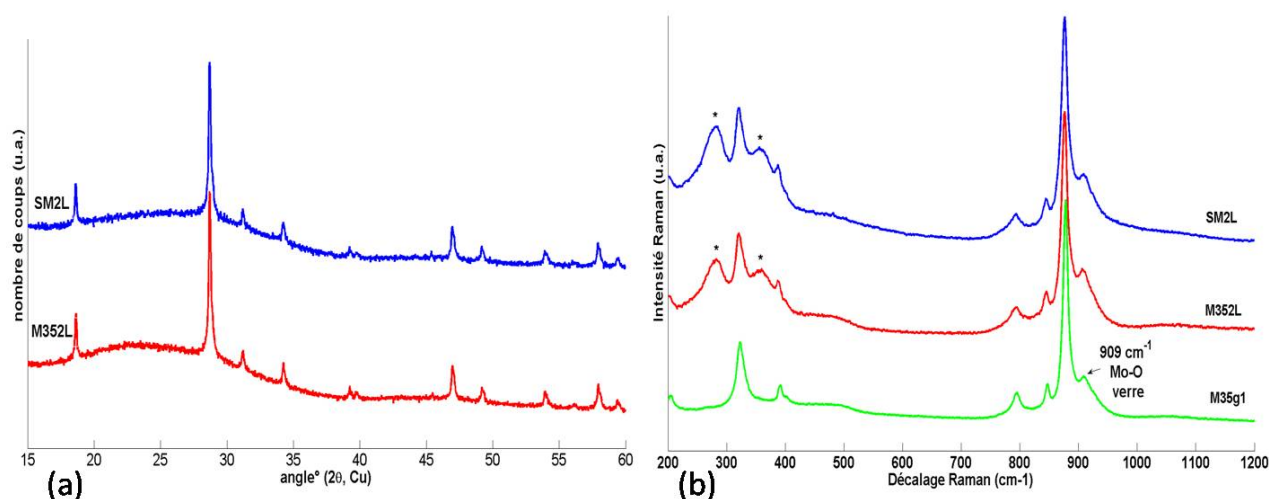


FIGURE 4.16 – (a) Diagrammes de DRX des échantillons coulés sur plaque de la série 2L. Tous les pics de diffraction sont attribués à la phase CaMoO_4 (fiche JCPDS 01-077-2238). (b) Spectres Raman des échantillons coulés sur plaque de la série 2L et de l'échantillon M35g1. Les spectres sont normalisés à la raie la plus intense. Les * indiquent les raies Raman probablement liées à la luminescence des ions Nd^{3+} .

Les diagrammes de DRX des deux échantillons de la série 2L sont reportés sur la figure 4.16,(a). La seule phase détectée par DRX est la powellite. Les aires sous les pics et la largeur à mi-hauteur des pics de DRX des échantillons M35g1, M352L et SM2L sont similaires. Ceci est en accord avec les observations MEB qui révèlent des microstructures équivalentes en termes de taille et de concentration en cristaux.

Les spectres Raman des échantillons de la série 2L sont donnés sur la figure 4.16,(b), les pics de la powellite et le pic associé à la vibration d'élongation symétrique des liaisons Mo-O des tétraèdres MoO_4^{2-} dilués dans le verre y sont présents. La comparaison des spectres des échantillons M35g1, M352L et SM2L montre que les spectres des échantillons qui contiennent du Nd_2O_3 présentent deux raies larges supplémentaires par rapport aux spectres des échantillons des séries dopés au Gd_2O_3 . Ces raies sont vraisemblablement liées à la luminescence des ions Nd^{3+} sous le laser à 532 nm ⁵.

L'étude des séries présentées dans cette partie, montrent que l'augmentation de la teneur en terre rare modifie très fortement les processus de séparation de phase liés au MoO_3 et la cristallisation par nucléation de la powellite. De plus, les verres résiduels contenant au moins 1 %mol en oxyde de terre rare et 0.5 %mol en

4. La région $1300 - 1600\text{ cm}^{-1}$ des spectres des échantillons des séries Mxg et Mxg1 n'est pas exploitable du fait du pic de pollution à 1511 cm^{-1} . Il faudrait donc étudier des échantillons supplémentaires pour mieux caractériser la signature Raman de la séparation de phase verre-verre.

5. L'acquisition de spectres Raman à une autre longueur d'onde ou une étude par photoluminescence permettraient de valider ou non cette hypothèse.

MoO_3 présentent une séparation de phase, dont la taille caractéristique ne dépend pas de la teneur en MoO_3 . Cette séparation se traduit par l'apparition de deux réseaux, l'un enrichi en éléments Mo, TR et Ca et l'autre enrichi en éléments Si.

4.2 Étude des échantillons après traitement de nucléation (N)

Cette partie est consacrée à l'étude des échantillons des séries Mxg1 et 2L traitées par le traitement N (110 heures à 820 °C). La microstructure du cœur des échantillons est étudiée par microscopie électronique et la nature des phases cristallisées est déterminée par DRX et spectroscopie Raman. Une étude de nucléation in situ par MET et une étude de l'effet du temps et de la température ont également été réalisées sur quelques échantillons de la série Mxg1.

4.2.A Morphologie, taille et répartition des cristaux

4.2.A.1 Série Mxg1-N

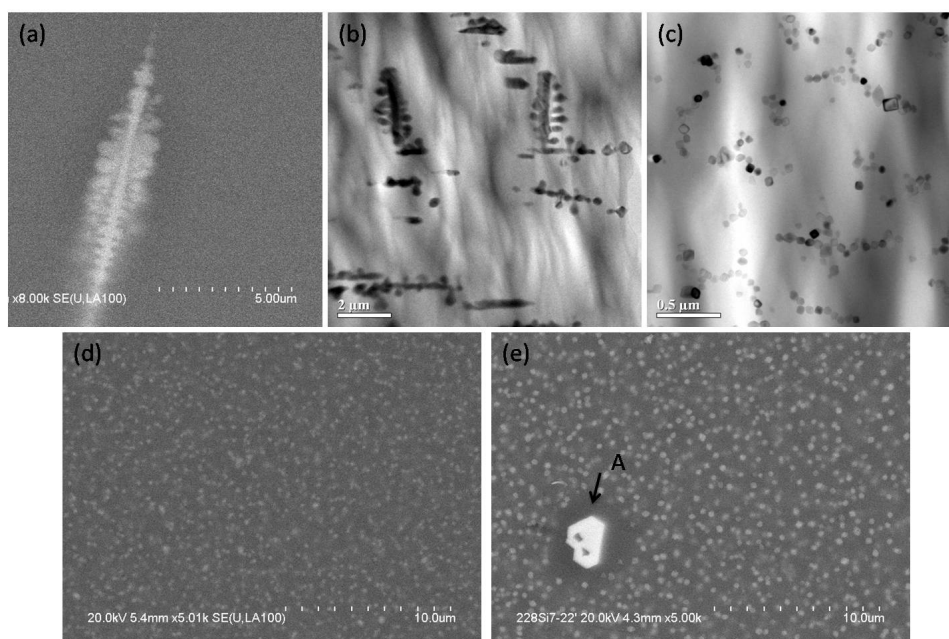


FIGURE 4.17 – Clichés MEB en électrons rétrodiffusés (a,d,e) et MET (b,c) du cœur des échantillons de la série Mxg1-N traités 110 heures à 820°C. (a) M05g1-N, (b) M15g1-N, (c) M25g1-N, (d) M35g1-N, (e) M45g1-N. A : phase apatite de composition proche de $\text{Gd}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

Les clichés MEB et MET des échantillons de la série Mxg1-N sont donnés sur la figure 4.17. Les microstructures des échantillons de cette série sont très variées par rapport à celles des échantillons de la série Mxg-N présentées dans le chapitre précédent. Pour des teneurs en MoO_3 de 0.5 et 1.5 %mol, la morphologie des cristaux est plutôt dendritique. Dans l'échantillon M05g1-N (cf. fig. 4.17,(a)), les cristaux sont des dendrites simples à

section cruciforme avec quatre branches de longueurs comprises entre 5 et 30 micromètres environ, alors que dans l'échantillon M15g1-N (cf. fig. 4.17,(b)), les cristaux sont en moyenne plus longs et sous formes d'aiguilles à plusieurs branches qui se regroupent en croix⁶. Une morphologie similaire aux aiguilles de powellite présentes dans l'échantillon M15g1-N a été reportée dans la littérature [11] dans un verre refroidi lentement (1°C/min) contenant 2.5 %mol de MoO₃ et une forte teneur en B₂O₃ (18 %mol).

À partir de [MoO₃] = 2.5 %mol (cf. fig. 4.17,(c,d,e)), les cristaux sont des bipyramides à base carrée comme dans les échantillons de la série Mxg-N. Leur taille moyenne augmente avec la teneur en MoO₃ et varie de 60 à 500 nm. De plus, des cristaux sous forme d'aiguilles creuses dont la longueur peut atteindre plusieurs micromètres sont présents dans l'échantillon M45g1-N. D'après les analyses par EDX, ces cristaux sont très riches en éléments Si, Ca et Gd. Cette phase a été identifiée par DRX (cf. fig. 4.20 p. 130), il s'agit d'apatite de gadolinium (Gd₈Ca₂(SiO₄)₆O₂). Le fait que l'apatite de gadolinium cristallise uniquement dans l'échantillon M45g1-N, pourrait être lié à la forte teneur initiale en CaO couplée à la teneur en Gd₂O₃ car cette phase ne cristallise pas dans l'échantillon M45g-N. Dans ses travaux, N. Chouard a montré que l'ajout de MoO₃ dans un verre aluminoborosilicaté riche en Nd₂O₃ (3.5 %mol) favorise la cristallisation de la phase apatite Nd₈Ca₂(SiO₄)₆O₂ dans le cœur des échantillons après un traitement à 750°C [10]. Dans ce cas, les phases molybdates serviraient de sites du nucléation hétérogène pour les cristaux d'apatite. L'observation par MEB de l'échantillon M45g1-N ne permet pas de mettre en évidence ce phénomène (cf. fig. 4.17,(e)). De plus, l'apatite ne cristallise pas dans les échantillons M25g1-N et M35g1-N qui contiennent beaucoup de cristaux de powellite.

Les verres résiduels des échantillons de la série Mxg1 coulée sur plaque contiennent des hétérogénéités (cf. fig. 4.3) qui sont attribuées à une séparation verre-verre. La taille caractéristique de cette séparation verre-verre semble diminuer très fortement après le traitement thermique N, à tel point quelle n'est plus visible par MET ou STEM. Cette évolution est illustrée pour les échantillons contenant 1.5 et 2.5 %mol en MoO₃ sur la figure 4.18. Le traitement de 110 heures à 820°C permet donc d'obtenir des verres résiduels plus homogènes. Cette homogénéisation pourrait être liée à un effet de température ou à l'appauvrissement de la matrice vitreuse en éléments constitutifs de la powellite suite à sa cristallisation pendant le traitement.

Remarque : L'effet du traitement N sur la microstructure des échantillons M25g2 et M25n2 n'as pas été étudié dans ce travail. Il serait intéressant de relier la structure du verre (décomposition spinodale) à la morphologie et à la distribution des cristaux de powellite.

L'analyse du verre résiduel par STEM et EDX montre que la teneur en Mo dans le verre résiduel de l'échantillon M25g1-N est très faible, puisqu'elle est en dessous du seuil de détection de la méthode.

Remarque : Le cliché STEM-HAADF (c) de la figure 4.18 permet de mettre en évidence le bon ancrage des cristaux de powellite dans la matrice vitreuse englobante. La fracture réalisée par attaque ionique n'a pas détaché les cristaux mais est passée à l'intérieur de ces derniers. Ceci laisse penser que la tenue mécanique de

6. Une autre morphologie est ponctuellement observé dans le cœur de l'échantillon M15g1-N, d'après l'analyse par EDX ces cristaux sont très riches en éléments Si, Ca et Gd. L'analyse par DRX montre que ce n'est pas de l'apatite de gadolinium.

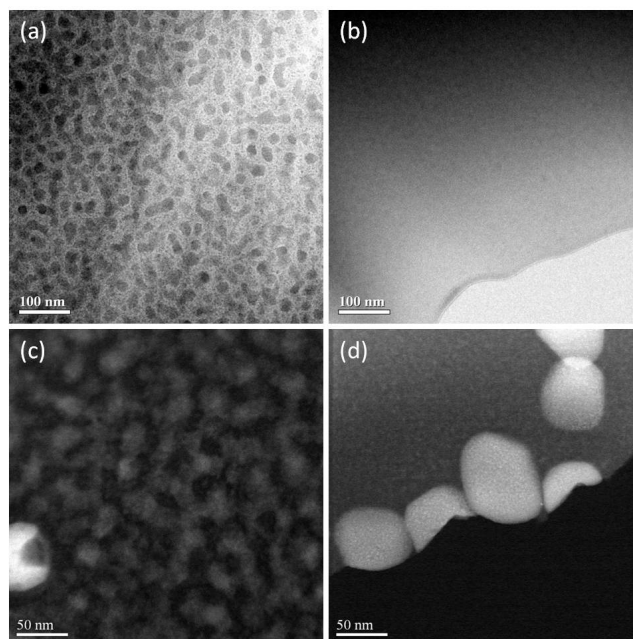


FIGURE 4.18 – Clichés MET (a,b) et STEM-HAADF (c,d) du verre résiduel d'échantillons de la série Mxg1 et Mxg1-N. (a) M15g1, (b) M15g1-N, (c) M25g1, (d) M25g1-N. La taille caractéristique de la séparation de phase verre-verre diminue très fortement après le traitement thermique N.

la vitrocéramique n'est pas dégradée significativement par la présence des cristaux de powellite par rapport à celle de la matrice vitreuse.

4.2.A.2 Série 2L-N

Les clichés MEB et MET des échantillons de la série 2L-N sont donnés sur la figure 4.19. Ces clichés montrent que les deux échantillons contiennent plusieurs phases cristallines de morphologies différentes. Dans l'échantillon M352L-N, deux types de cristaux sont présents : des bipyramides riches en éléments Mo et Ca et des aiguilles creuses, de plusieurs μm de diamètre, riches en éléments Si, Ca, Nd et Gd (analyses par EDX). Comme on le verra dans le paragraphe suivant, ces phases sont respectivement de la powellite et une apatite riche en éléments Nd et Gd. Dans l'échantillon SM2L-N, la microstructure est très différente. En effet, l'analyse par MET (cf. fig. 4.19,(d)) montre que les cristaux sont sous formes de bipyramides à base carrée ou d'aiguilles de moins d'un micromètre de long. L'analyse haute résolution montre que les bipyramides sont de la powellite alors que les aiguilles pourraient correspondre à une structure apatite.

La comparaison de la microstructure des échantillons M35g1-N (cf. fig. 4.17,(d)) et des échantillons de la série 2L-N montre que l'effet du codopage et de la complexification de la matrice vitreuse sont très importants après le traitement N. Il semble que la présence de Nd_2O_3 facilite la cristallisation de la structure apatite par rapport à Gd_2O_3 , puisque cette phase ne cristallise pas dans l'échantillon M35g1-N. Ceci est en accord avec les travaux d'A. Quintas qui ont montré que l'apatite cristallise plus facilement dans les verres aluminoborosilicatés

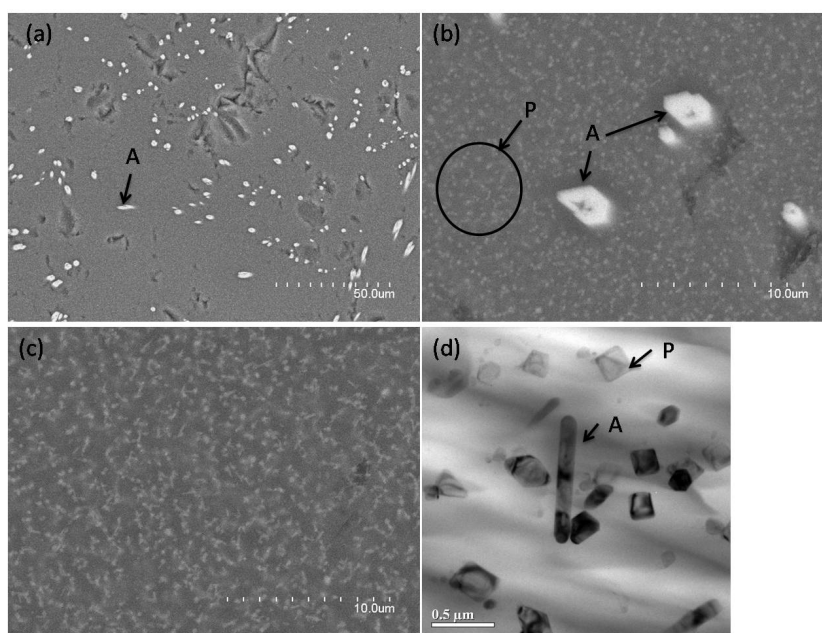


FIGURE 4.19 – Clichés MEB (a,b,d) en électrons rétrodiffusés et MET (d) du cœur des échantillons de la série 2L-N traités 110 heures à 820°C. (a,b) M352L-N (c,d) SM2L-N. P : phase CaMoO_4 , A : phase de structure proche de l'apatite .

contenant des terres rares quand le rayon ionique de la terre rare est proche de celui de Nd^{3+} (après un refroidissement lent à $1^\circ\text{C}/\text{min}$) [12, 13]. De plus, la morphologie et la répartition des cristaux de structure apatite sont très différentes entre les échantillons M352L-N et SM2L-N. Il semble donc que l'ajout d'agents nucléants, comme ZrO_2 , dans la matrice vitreuse influence de manière très significative la nucléation des cristaux de structure apatite, ce qui n'est pas le cas pour les cristaux de powellite. Le nombre de cristaux de structure apatite est très supérieur dans SM2L-N par rapport à M352L-N, il semblerait donc que la complexification de la matrice vitreuse de départ entraîne une exacerbation de la nucléation de ces cristaux après le traitement N. La microstructure de l'échantillon SM2L-N est très intéressante, d'un point de vue mécanique, puisqu'elle contient des cristaux de powellite et d'apatite de petite taille répartis de façon homogène en volume. De plus, la présence simultanée de ces deux phases permet d'incorporer en grande quantité à la fois l'oxyde de molybdène (dans la powellite) et les oxydes de néodyme et gadolinium (dans l'apatite). Ces deux points sont très importants dans le cadre du stockage des déchets nucléaires ⁷.

4.2.B Nature des phases cristallisées

4.2.B.1 Série Mxg1-N

Les diagrammes de DRX et les spectres Raman des échantillons de la série Mxg1-N traités 110 heures à 820°C sont reportés sur les figures 4.20 et 4.21 respectivement. Toutes les poudres analysées par DRX proviennent du

⁷. Il serait donc très intéressant d'étudier la tenue mécanique et la résistance à la lixiviation (dissolution par l'eau) de ce type de matrice.

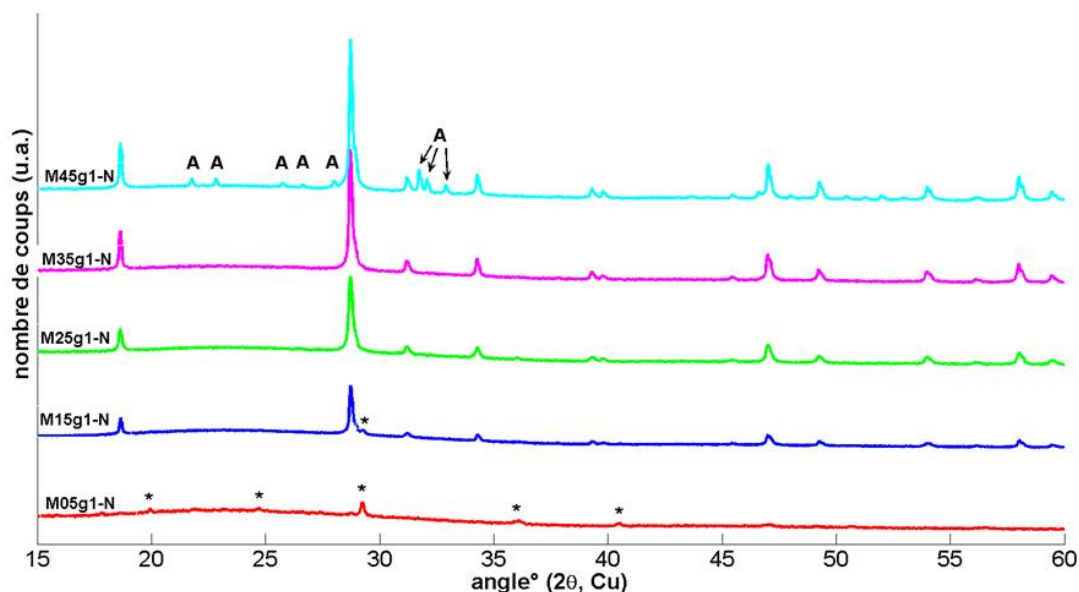


FIGURE 4.20 – Diagrammes de DRX des échantillons de la série Mxg1-N traités 110 heures à 820°C. Les poudres analysées proviennent soit du cœur des échantillons (M15g1-N, M25g1-N, M35g1-N et M45g1-N) soit du cœur et de la surface (M05g1-N). Les pics non indexés sont attribués à la phase CaMoO_4 (fiche JCPDS 01-077-2238). A : apatite de gadolinium (fiche JCPDS 00-028-0212), * : phase de cœur et de surface non identifiée.

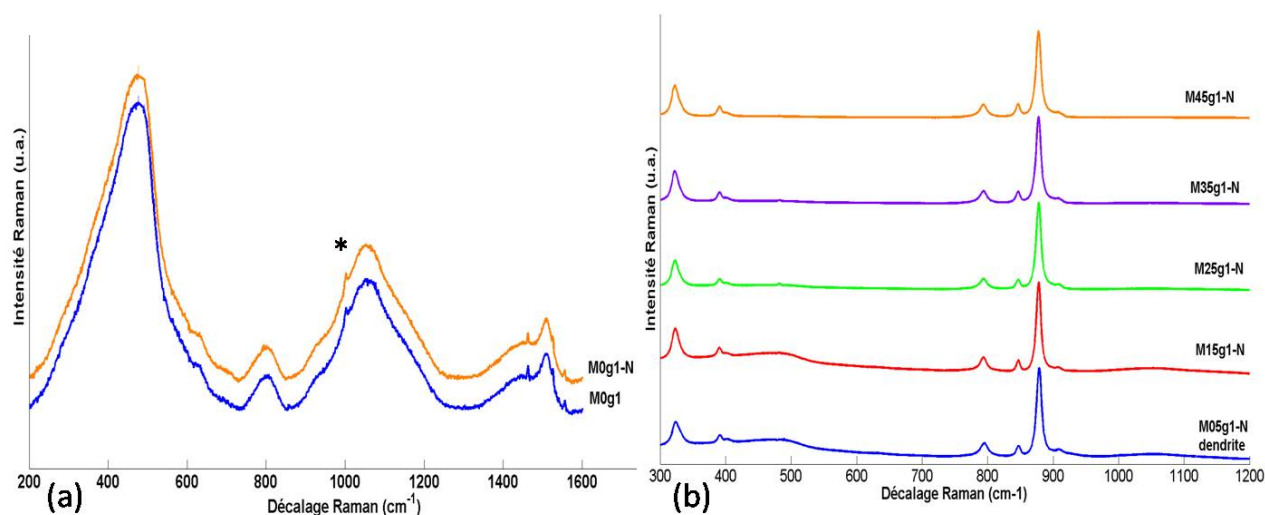


FIGURE 4.21 – Spectres Raman des échantillons coulés sur plaque de la série Mxg1-N traités 110 heures à 820°C. (a) Échantillons non cristallisés. Une ligne de base a été retirée pour éliminer la contribution de la diffusion Rayleigh et les spectres sont normalisés à la raie à 480 cm^{-1} . * pic non identifié (b) Échantillons contenant la phase powellite. Les spectres sont normalisés à la raie la plus intense.

cœur des échantillons sauf pour l'échantillon M05g1-N dont la poudre contient aussi la couche de surface.

Les spectres Raman des échantillons M0g1 et M0g1-N (cf. fig. 4.21, (a)) montrent que le traitement thermique N n'influence pas la structure du verre et qu'il reste globalement amorphe. De plus, le pic fin à 1002 cm^{-1} n'évolue pas avec le traitement. Le diffractogramme de l'échantillon M05g1-N contient des pics d'une phase non identifiée qui est sûrement une phase de surface comme on le verra dans le paragraphe suivant. Aucun pic lié à la phase powellite n'est observé, alors que quelques dendrites de powellite de tailles micrométriques sont observées par MEB. De plus, les dendrites sont bien de la powellite d'après la spectroscopie Raman (cf. fig. 4.21, (b)). La quantité de dendrites est donc trop faible pour être détectée par DRX. L'échantillon M15g1-N contient deux phases cristallisées : la phase powellite, majoritaire et une phase secondaire non identifiée. Cette dernière pourrait correspondre à la phase riche en Ca, Si et Gd observée ponctuellement par MEB + EDX ou à une phase de surface mal éliminée par le polissage.

Pour les échantillons M25g1-N et M35g1-N, seule la phase powellite est détectée par DRX et par spectroscopie Raman, ce qui est cohérent avec les observations par MEB. Pour l'échantillon M45g1-N, deux phases cristallines sont présentes, la phase powellite et la phase apatite de gadolinium. Les aiguilles creuses riches en éléments Ca, Si et Gd, observés par MEB + EDX, sont donc des aiguilles d'apatite de gadolinium. La phase apatite de gadolinium n'a pas été détectée par Raman, même en focalisant le faisceau sur les aiguilles. Ceci pourrait être lié à la superposition des pics principaux de l'apatite de gadolinium avec ceux de la powellite, ce qui rendrait sa détection difficile⁸. Nous n'avons pas trouvé de spectre Raman de la phase $\text{Gd}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ dans la littérature. En revanche, le spectre de la phase $\text{Nd}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ présente deux pics intenses à 405 et 860 cm^{-1} [10].

Remarque : D'après les analyses par STEM + EDX (cf. § 4.18 p. 128), l'élément Mo n'est plus détectable dans le verre résiduel de l'échantillon M25g1-N. Au contraire, le calcul de la proportion de molybdène qui n'a pas cristallisé sous forme de powellite grâce à l'abaque (cf. § 2.4 p. 65), montre que près de la moitié ne se trouve pas dans la powellite. Or les clichés MET montrent que les cristaux de powellite sont suffisamment gros pour être détectés par DRX. Ce désaccord important semble donc lié à la différence d'absorption des rayons X par les cristaux de powellite qui incorporent plus ou moins de terres rares dans leur structure. C'est pourquoi nous ne pouvons pas utiliser l'abaque pour quantifier la quantité de powellite dans les échantillons contenant une forte teneur en terre rare.

4.2.B.2 Série 2L-N

Les diagrammes de DRX des échantillons de la série 2L-N traités 110 heures à 820°C sont donnés sur la figure 4.22, (a). Les deux échantillons contiennent à la fois la phase powellite, majoritaire et une phase de type apatite, minoritaire. La proportion relative de cette phase secondaire est plus importante pour l'échantillon

8. Dans ce cas, c'est la DRX et non la spectroscopie Raman qui permet de mettre en évidence la présence de l'apatite de gadolinium. L'utilisation simultanée de ces deux techniques pour analyser les phases cristallines est donc nécessaire.

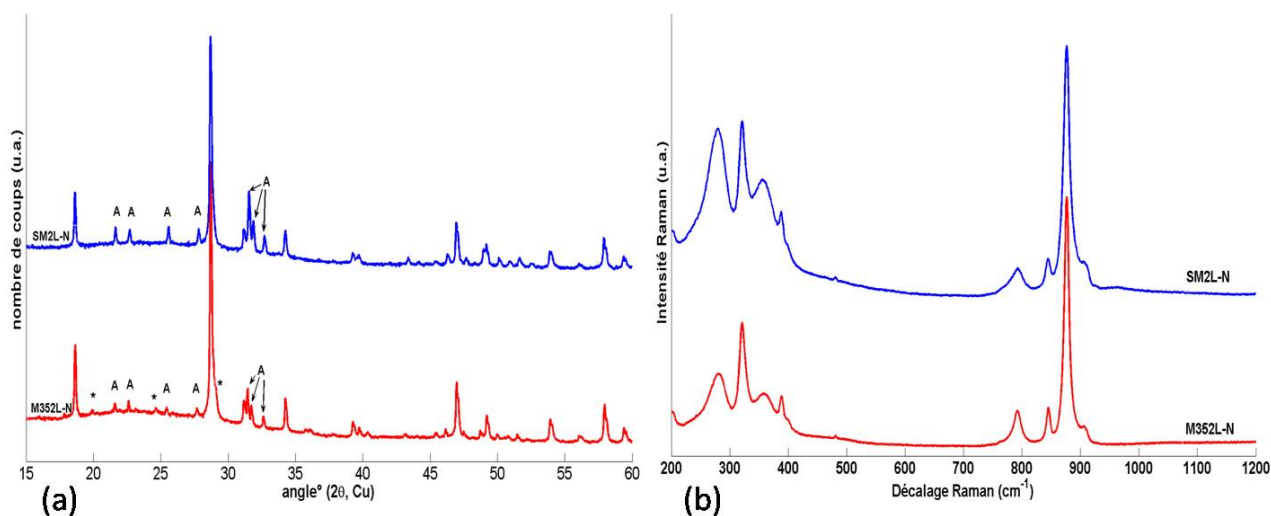


FIGURE 4.22 – (a) Diagrammes de DRX des échantillons de la série 2L-N traités 110 heures à 820°C. Les poudres analysées proviennent du cœur et de la surface. Les pics non indexés sont attribués à la phase CaMoO_4 (fiche JCPDS 01-077-2238). A : apatite riche en Gd et Nd, * : phase de surface non identifiée. (b) Spectres Raman des échantillons coulés sur plaque de la série 2L-N. Les spectres sont normalisés à la raie la plus intense.

complexe SM2L-N que pour l'échantillon M352L-N. Pour les deux échantillons, les pics de cette phase se situent entre les pics des phases $\text{Nd}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et $\text{Gd}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Il semble donc que ces deux phases ne soient pas présentes à la fois, mais qu'une phase de type $\text{Nd}_{8-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ait cristallisé⁹. Le décalage en angle par rapport aux phases ne contenant qu'un seul type d'ion terre rare n'est pas le même pour les deux échantillons, la composition de la phase apatite est donc différente dans les deux échantillons. Des pics, non attribués, sont présents sur le diagramme de DRX de l'échantillon M352L. La position, la faible intensité relative de ces derniers et les observations par MEB laissent penser que ce pic résiduel est lié à la phase de surface non identifiée présente dans les échantillons de la série Mxg1-N.

Sur les spectres Raman de la série 2L-N (cf. fig. 4.22,(b)), la seule phase cristallisée détectée est la phase CaMoO_4 . Encore une fois, la spectroscopie Raman ne nous permet pas de déceler la présence d'une phase secondaire de type apatite, bien que sa concentration soit élevée.

4.2.C Cristallisation de surface

Ce paragraphe est destiné à l'analyse de la cristallisation de surface qui a lieu lors du traitement N sur les échantillons de la série Mxg1-N.

Nous avons vu plus haut (cf. fig. 4.20) que dans certains échantillons de la série Mxg1-N des pics de diffraction de faibles intensités relatives sont présents et plus particulièrement dans le cas de la poudre contenant la couche de surface (échantillon M05g1-N). Nous avons donc étudié la cristallisation de surface de ces échantillons par

9. Un affinement Rietveld des diagrammes de DRX des échantillons M352L-N et SM2L-N pourrait permettre de déterminer la proportion de chaque terre rare dans la structure apatite.

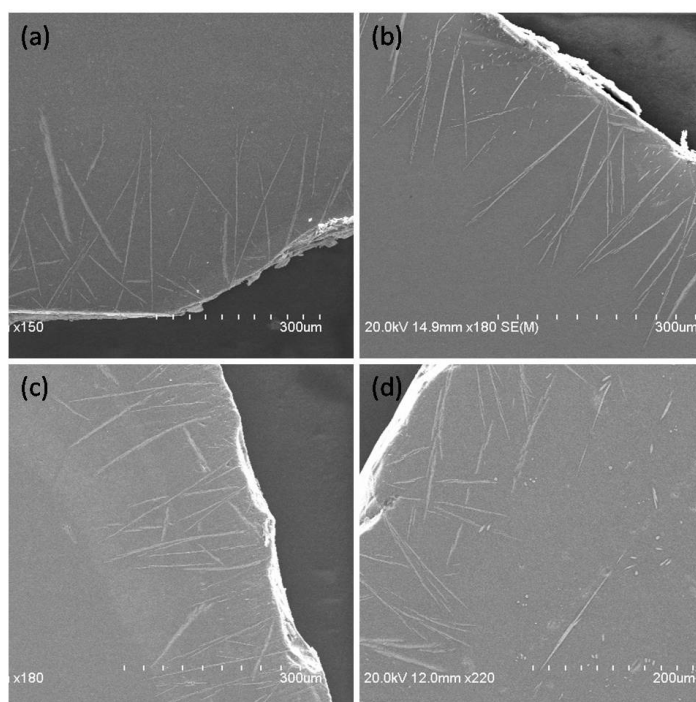


FIGURE 4.23 – Clichés MEB en électrons secondaires des surfaces d'échantillons de la série Mxg1-N traités 110 heures à 820°C. (a) M05g1-N, (b) M25g1-N, (c) M35g1-N, (d) M45g1-N.

MEB comme illustré sur la figure 4.23. Tous les échantillons de la série Mxg1-N possèdent une couche de surface à l'intérieur de laquelle se trouvent des aiguilles dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de micromètres. L'épaisseur de cette couche de surface, de 300 μm environ, ne varie pas de façon significative avec la composition chimique comme c'est le cas pour la série Mxg-N (cf. fig. 3.17 p. 94). L'analyse des aiguilles par EDX montre qu'elles sont enrichies en éléments Si, Ca et Gd.

Afin d'avoir plus d'informations sur la nature de ces phases de surface, nous avons analysé par DRX les poudres des échantillons de la série Mxg1-N sans retirer la couche de surface par polissage (cf. fig. 4.24). La comparaison avec les diagrammes de DRX de la figure 4.20 montre que les principaux pics de cette (ces) phase(s) se situent à $(2\theta, \text{Cu}) = 29.2, 19.9 \text{ et } 24.7^\circ$, ces derniers n'ont pas pu être attribués à l'aide de la base de données JCPDS. Dans les travaux d'A. Quintas [12], une phase de structure similaire (d'après la position des pics de DRX) et également enrichie en éléments Si, Ca et terre rare (Y, Er, Yb ou Lu) est observée à la surface de verres aluminoborosilicatés traités par nucléation et croissance. D'après des mesures par microsonde électronique, il a proposé une composition de type $\text{Ca}_{1-3x}\text{TR}_{2x}\text{SiO}_3$ ($x \approx 0.18$). Cette composition est en bon accord avec nos mesures par EDX.

La (les) phase(s) qui cristallise(nt) depuis les interfaces sont donc riches en Si, Ca et Gd et leur structure n'a pas pu être identifiée.

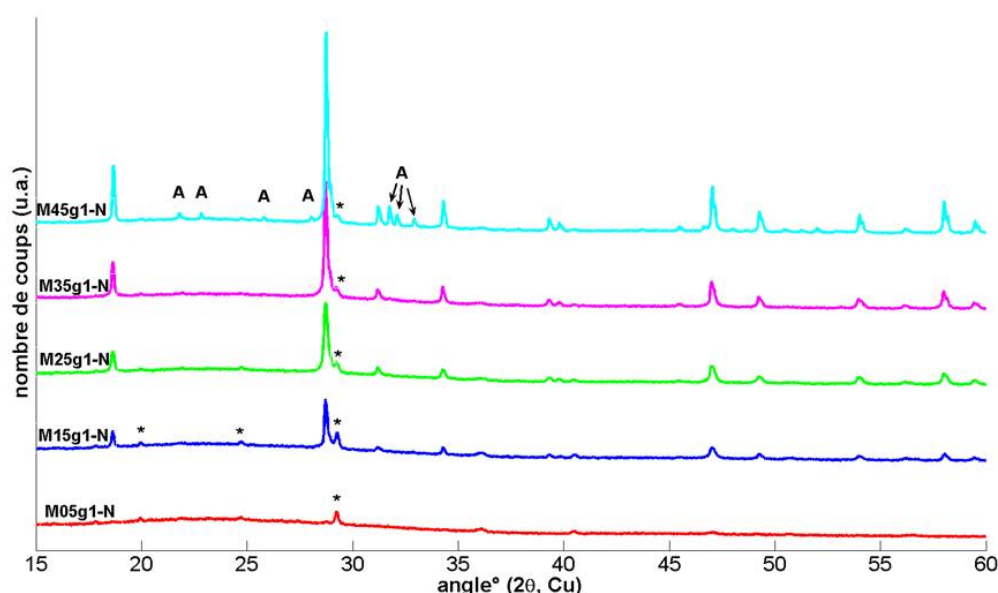


FIGURE 4.24 – Diagrammes de DRX des échantillons de la série Mxg1-N traités 110 heures à 820°C. Les poudres analysées proviennent du cœur et de la surface des échantillons. Les pics non indexés sont attribués à la phase CaMoO_4 (fiche JCPDS 01-077-2238). A : apatite de gadolinium (fiche JCPDS 00-028-0212), * : phase de coeur et de surface non identifiée.

4.2.D Étude de la nucléation par MET

Comme pour l'échantillon M25g, une étude de nucléation in situ de l'échantillon M15g1 a été réalisée par MET, à l'aide d'un porte échantillon chauffant (cf. § 3.2.D p. 95). L'échantillon de référence n'est pas cristallisé et présente une séparation de phase verre-verre (cf. fig. 4.25, (a)). Lors de la montée en température (à 16°C/min) les premiers cristaux apparaissent à la température de 750°C. Ceci donne donc une estimation du début de la gamme de température de nucléation. Cependant, ce résultat est à considérer avec précaution puisque le traitement est fait sur une couche mince, sous vide poussé et sous le faisceau d'électrons. Avec le temps, la taille des cristaux augmente et ce d'autant plus que l'on s'approche du centre du faisceau d'électrons comme illustré sur les clichés 4.25 (b,d,e)¹⁰. L'influence du faisceau est donc significative sur cet échantillon, ce qui n'était pas le cas pour l'échantillon M25g. Ceci pourrait être dû au fait que l'échantillon M25g était déjà cristallisé avant le traitement thermique avec une microstructure très différente de celle de l'échantillon M15g1. Le fait que les cristaux qui nucléent/croissent sous le faisceau soient moins nombreux et plus gros suggère que la diffusion des éléments impliqués dans la cristallisation est plus importante sous le faisceau. Plusieurs explications peuvent être proposées :

- Une augmentation de la diffusion liée à une augmentation de la température sous le faisceau.
- Une augmentation de la diffusion liée la présence de défauts créés par le faisceau.
- Une augmentation de la diffusion des alcalins sous le faisceau.

10. Le suivi de la croissance d'une dizaine de particules sous le faisceau d'électrons montre que le nombre de particules reste constant et que la taille évolue avec la racine carrée du temps, ce qui signifie que la croissance est limitée par la diffusion [14].

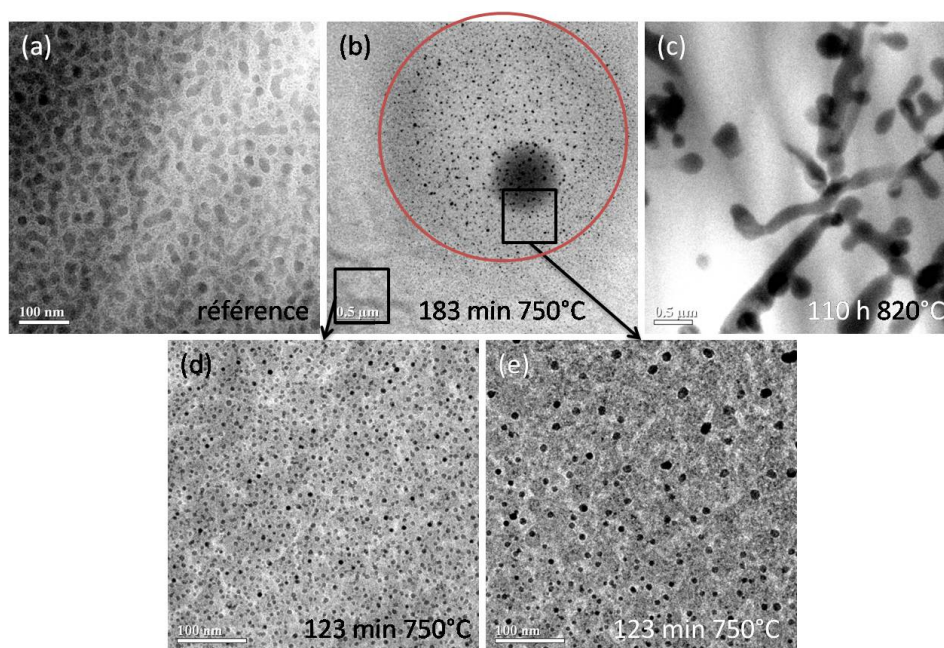


FIGURE 4.25 – Clichés MET de l'échantillon M15g1 après différents traitements thermiques de nucléation. (a) Référence coulée sur plaque. (b) Traitement in situ sur couche mince de 183 minutes à 750 °C, effet du faisceau. (c) Traitement ex situ sur morceau de 110h à 820°C. (d) Zoom dans une zone où la montée en température s'est faite hors du faisceau. (e) Zoom dans une zone où la montée en température s'est faite sous le faisceau.

Une étude détaillée de l'évolution de la taille des cristaux entre le centre de la zone d'impact du faisceau et les bords pourrait permettre de favoriser une des hypothèses.

Le cliché MET 4.25 (c) de l'échantillon après traitement N montre une microstructure très différente, ce qui peut être un effet du temps (110 heures par rapport à 183 min) et/ou un effet de la température (820 par rapport à 750°C). Afin de mieux comprendre les effets du temps et de la température de la phase de nucléation, nous avons réalisé des traitements de nucléation ex situ à 750 et 820 °C de différentes durées sur l'échantillon M25g1.

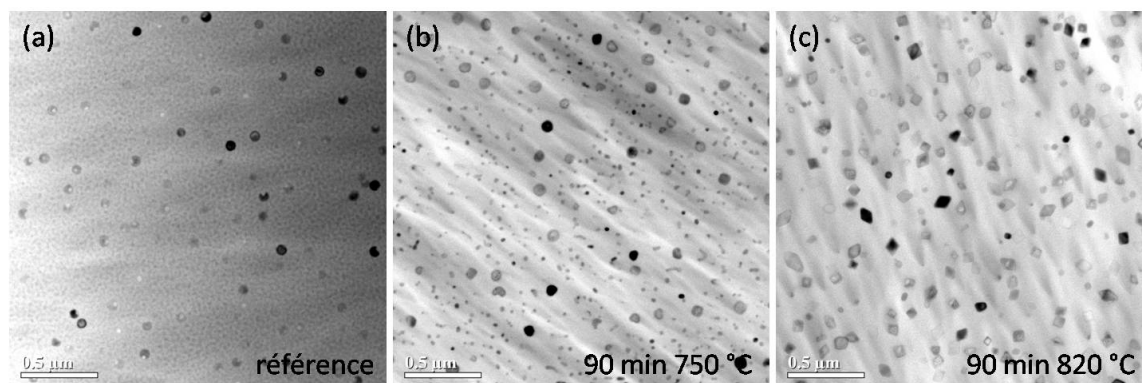


FIGURE 4.26 – Clichés MET de l'échantillon M25g1 après un traitement de nucléation de 90 minutes à 750 et 820°C. (a) Référence coulée sur plaque. (b) Traitement ex situ sur morceau de 90 minutes à 750°C. (c) Traitement ex situ sur morceau de 90 minutes à 820°C.

L'influence de la température de nucléation est illustrée sur la figure 4.26. Après 90 minutes de traitement à 750°C, l'échantillon M25g1 contient deux populations de cristaux. L'une est constituée de globules de 100 nm de diamètre qui sont vraisemblablement les globules de phase séparée déjà présents dans l'échantillon de référence qui n'ont quasiment pas évolué. L'autre est constituée de nombreux cristaux de powellite (identifiés par haute résolution) non facettés dont le diamètre moyen est de 30 nm environ. Cette deuxième population a germé et crû pendant le traitement de nucléation car dans l'échantillon de référence seuls étaient présents les globules de phase séparée¹¹. Après 90 minutes de traitement à 820°C, l'échantillon M25g1 contient principalement des cristaux de powellite à facettes de taille assez homogène autour de 80 nm de large. Le traitement à 820°C est donc bien adapté pour obtenir une population de taille homogène, ce qui a déjà été montré pour de nombreux échantillons des séries Mxg-N et Mxg1-N.

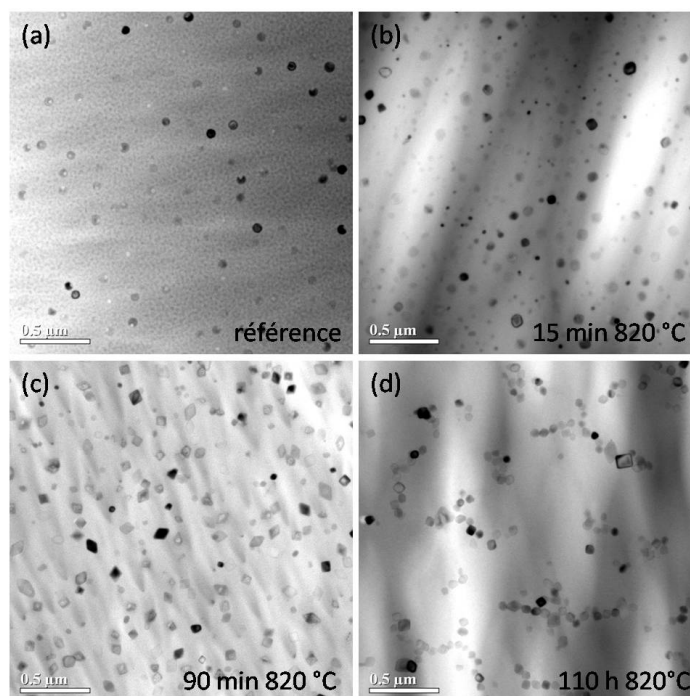


FIGURE 4.27 – Clichés MET de l'échantillon M25g1 après différents temps de traitement à 820°C. (a) Référence coulée sur plaque. (b) Traitement ex situ sur morceau de 15 minutes à 820°C. (c) Traitement ex situ sur morceau de 90 minutes à 820°C. (d) Traitement ex situ sur morceau de 110 heures à 820°C.

Les échantillons traités à 820°C pendant 110 heures contiennent des cristaux de taille homogène qui forment des chaînettes (cf. fig. 3.10 et 4.17). Pour mieux comprendre ce phénomène d'agglomération et les processus de nucléation/croissance à 820°C, l'échantillon M25g1 a subi des traitements thermiques à 820°C de 15 min, 90 min, et 110 h. Après 15 minutes à 820°C (cf. fig. 4.27,(b)), la microstructure de l'échantillon M25g1 est similaire à celle après un traitement de 90 minutes à 750°C. Deux populations de particules de tailles différentes sont observées, l'une déjà présente dans l'échantillon de référence et l'autre, qui a germé et crû pendant le traitement.

11. Après un traitement de 150 minutes à 750°C la croissance des deux populations est quasi nulle.

L'évolution avec le temps de traitement entraîne dans un premier temps une homogénéisation de la taille des particules (cf. fig. 4.27,(c)) et l'apparition de facettes. Dans un second temps, les particules s'agglomèrent sous formes de chaînettes et leur taille moyenne semble avoir légèrement diminué. Toutes les observations sur l'échantillon M25g1 sont cohérentes avec celles sur l'échantillon M25g. Les processus de nucléation/croissance par traitement thermique semblent très similaires entre les deux séries tant que la microstructure de l'échantillon de référence n'est pas fondamentalement différente (présence ou non d'une séparation de phase verre-verre, présence ou non de globules de phase séparée).

Cette étude de l'effet du temps et de la température de nucléation par MET a permis de montrer qu'à une température de 750°C, il n'est pas possible d'obtenir une distribution homogène en taille des cristaux avec des durées raisonnables. À cette température la croissance de la powellite est faible, et les particules qui germent n'atteignent pas la taille des particules déjà présentes avant traitement. En revanche, le traitement de nucléation à 820°C permet d'obtenir rapidement (90 min) une distribution homogène en taille de cristaux mais conduit à l'agglomération des cristaux pour des traitements de longue durée (110 h). Ainsi, si l'on souhaite obtenir une vitrocéramique comprenant des cristaux de taille homogène répartis de façon homogène, une température de 820°C et un temps de traitement de quelques heures sont de bons paramètres.

L'étude des échantillons traités par nucléation présentée dans cette partie montre qu'il est possible, en jouant sur la concentration en molybdène, d'obtenir des cristaux de powellite sous forme de bipyramides dont la taille moyenne maximale n'excède pas 500 nm. C'est pourquoi, nous avons synthétisé des échantillons par le traitement NCN, l'étude de ces séries est détaillée dans la partie suivante.

4.3 Étude des échantillons après traitement de nucléation, croissance et nucléation (NCN)

Cette partie est consacrée à l'étude des vitrocéramiques obtenues par traitement de nucléation croissance nucléation. Elle concerne la cristallisation du cœur des échantillons des séries Mxg-NCN et 2L-NCN obtenues par un traitement de 2 heures à 820°C suivies de 20 heures à 1050°C et de 112 heures à 820°C (cf. § 2.4.B p. 73).

4.3.A Morphologie, taille et répartition des cristaux

4.3.A.1 Série Mxg1-NCN

Les clichés MEB des échantillons de la série Mxg1-NCN sont donnés sur la figure 4.28. Les microstructures obtenues par ce traitement sont très similaires à celles obtenues pour les échantillons de la série Mxg-NCN (cf. § 3.3 p. 97), excepté pour l'échantillon M15g1-NCN. Cet échantillon cristallise de manière singulière après

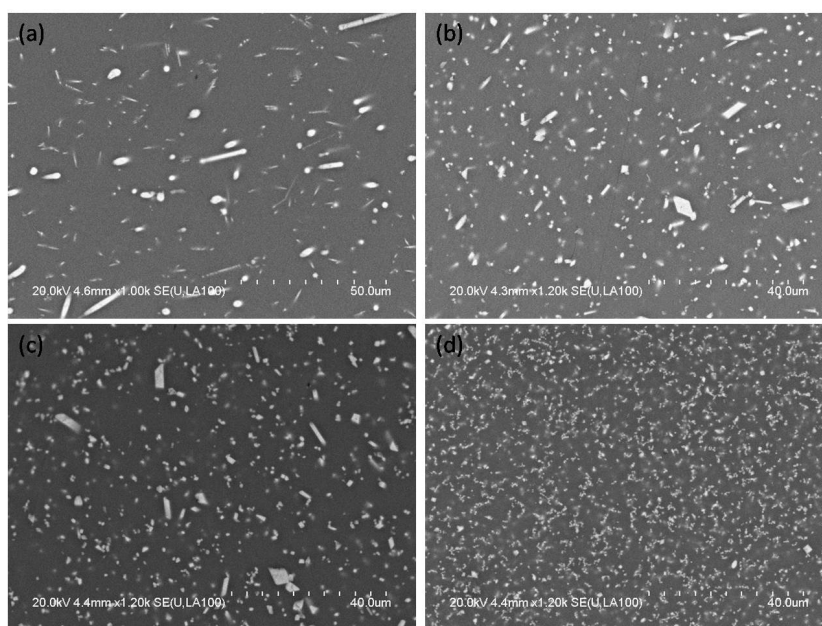


FIGURE 4.28 – Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du cœur des échantillons de la série Mxg1-NCN. (a) M15g1-NCN, (b) M25g1-NCN, (c) M35g1-NCN, (d) M45g1-NCN.

traitement thermique. Sa microstructure complexe est composée de cristaux arrondis dont la longueur peut atteindre plusieurs micromètres avec une section de l'ordre du micromètre, et d'aiguilles similaire à celles qui cristallisent pendant le traitement N (cf. fig. 4.29,(a)). Les autres échantillons contiennent deux populations de cristaux de tailles moyennes distinctes. Les plus gros cristaux peuvent atteindre plusieurs micromètres. La deuxième population de cristaux a une distribution en taille et une répartition en volume similaire à la population des cristaux présents dans les échantillons de la série Mxg1-N pour une teneur en MoO_3 donnée (ceci est surtout valable pour les fortes teneurs).

Afin de mieux visualiser les différences de microstructure entre les échantillons de la série Mxg1-N et Mxg1-NCN, plusieurs clichés MEB sont donnés sur la figure 4.29. Les distributions en taille et la répartition des cristaux de powellite sont très différentes. La taille moyenne des cristaux est plus grande après le traitement comprenant une phase de croissance. De plus, la cristallisation de la phase apatite n'a pas lieu dans l'échantillon M45g1-NCN, alors qu'elle est présente en quantité non négligeable dans l'échantillon M45g1-N (cf. fig. 4.29,(c)). La phase de 20 heures à 1050°C empêche donc la cristallisation de la phase apatite lors de la dernière phase de 112 heures à 820°C , tout comme elle inhibe la cristallisation de dendrites de powellite dans les échantillons M05g1-NCN et M05g-NCN.

4.3.A.2 Série 2L-NCN

Les clichés MEB des échantillons de la série 2L-NCN et de l'échantillon M35g1-NCN sont donnés sur la figure 4.30. La comparaison des clichés (a) et (c) montre que le codopage Nd/Gd par rapport au dopage

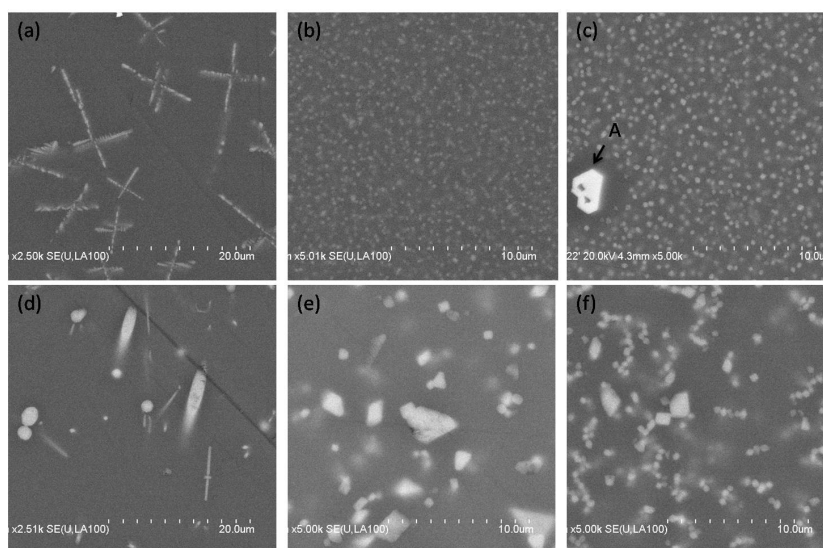


FIGURE 4.29 – Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du cœur des échantillons des séries Mxg1-N et Mxg1-NCN. (a) M15g1-N, (b) M35g1-N, (c) M45g1-N, (d) M15g1-NCN, (e) M35g1-NCN, (f) M45g1-NCN. A : phase apatite de composition proche de $\text{Gd}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

simple Gd n'a pas d'effet significatif sur la microstructure après le traitement NCN. En revanche, l'effet de la complexification de la matrice est très important (cf. fig. 4.30,(b)). La taille et la répartition des cristaux est très singulière. Cet échantillon contient deux phases de morphologies très différentes. Les gros cristaux sous forme de parallélépipèdes pouvant atteindre $10\text{ }\mu\text{m}$ de long sont riches en éléments Ca et Mo d'après les analyses EDX et par microsonde électronique. Ce sont donc les cristaux de powellite détectés par DRX et Raman (cf. fig. 4.34). Les cristaux sous formes d'aiguilles dont la longueur peut atteindre plusieurs micromètres sont riches en éléments Si, Ca, Nd et Gd et ont une structure apatite d'après la DRX (cf. fig. 4.34,(a)). Les analyses par MEB ne permettent pas de savoir si la powellite se trouve uniquement sous forme de gros cristaux ou également sous formes de bipyramides dont la taille est proche de celles observées dans l'échantillon SM2L-N (cf. fig. 4.19,(c,d)).

4.3.B Nature des phases cristallisées et quantification

Les observations par microscopie des échantillons des séries Mxg1-NCN et 2L-NCN ont révélé la présence de plusieurs phases cristallines dans certains échantillons. L'analyse de la nature des phases cristallisées par DRX et Raman permet d'avoir plus d'informations sur la nature des phases et sur leurs quantités relatives.

4.3.B.1 Série Mxg1-NCN

Les diagrammes de DRX et les spectres Raman des échantillons de la série Mxg1-NCN sont illustrés sur les figures 4.31 et 4.32 respectivement. Seuls les échantillons contenant au moins 1.5 %mol de MoO_3 sont cristallisés

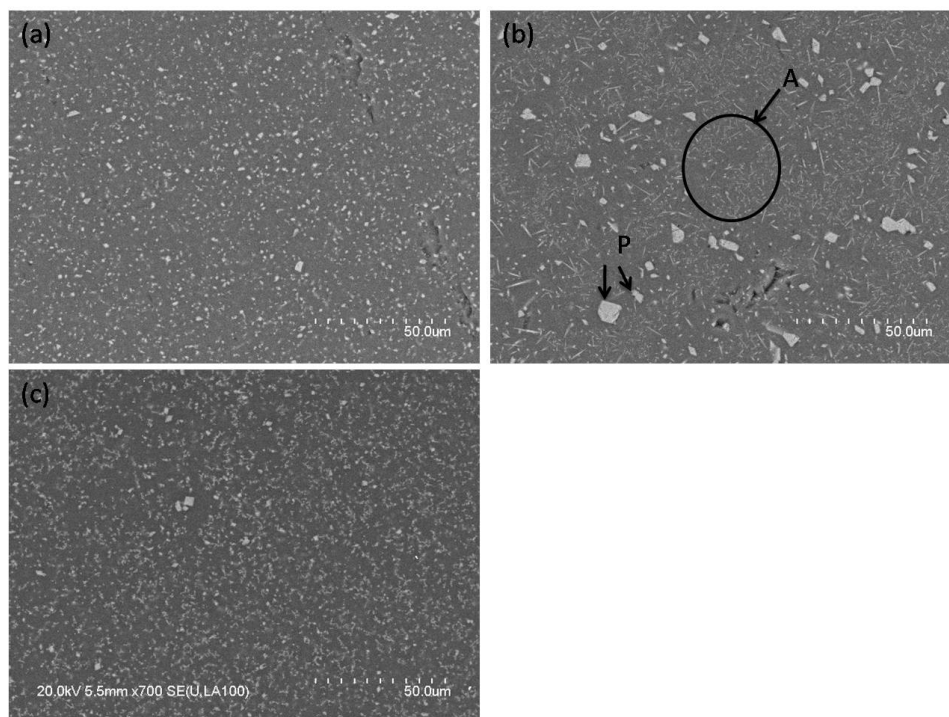


FIGURE 4.30 – Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du cœur des échantillons de la série 2L-NCN. (a) M352L-NCN, (b) SM2L-NCN, (c) M35g1-NCN. P : powellite, CaMoO_4 . A : phase de structure apatite.

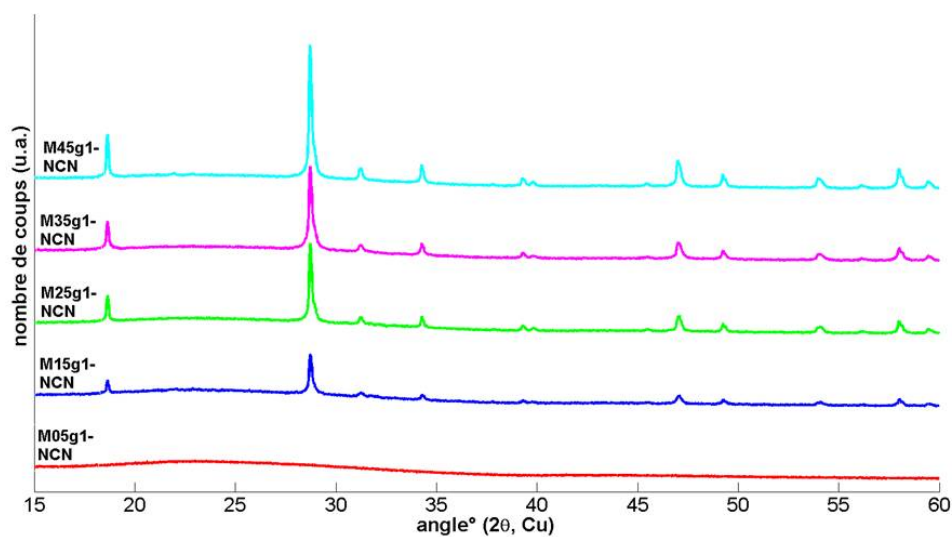


FIGURE 4.31 – Diagrammes de DRX des échantillons de la série Mxg1-NCN . Les poudres analysées proviennent du cœur des échantillons. Tous les pics sont attribués à la phase CaMoO_4 (fiche JCPDS 01-077-2238).

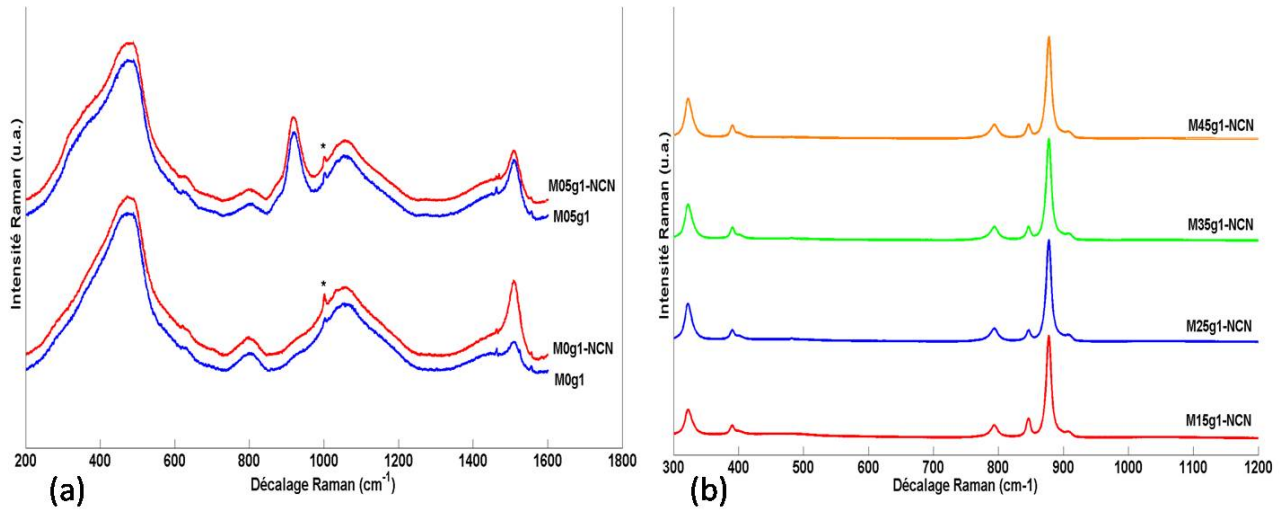


FIGURE 4.32 – Spectres Raman des échantillons coulés sur plaque de la série Mxg1-N traités 110 heures à 820°C. (a) Échantillons non cristallisés. Une ligne de base a été retirée pour éliminer la contribution de la diffusion Rayleigh et les spectres sont normalisés à la raie à 480 cm⁻¹. * pic non identifié (b) Échantillons contenant la phase powellite. Les spectres sont normalisés à la raie la plus intense.

et la seule phase cristalline détectée est la phase powellite CaMoO₄¹². Comme pour l'échantillon M05g-NCN, le traitement NCN ne permet pas d'obtenir la phase powellite dans l'échantillon M05g1-NCN. De plus, comme observé par MEB, la phase apatite Gd₈Ca₂(SiO₄)₆O₂ ne cristallise pas lors du traitement NCN alors qu'elle cristallise lors du traitement N (cf. fig. 4.17,(e)) lorsque [MoO₃] = 4.5 %mol.

Afin de vérifier que la quantité de powellite détectée par DRX est similaire à celle obtenue par le traitement N, les aires sous les pics ont été comparées (cf. fig. 4.33,(a)). En effet, l'un des objectifs de ce travail était d'obtenir des vitrocéramiques avec une grande variété de taille et de concentration de cristaux de powellite tout en conservant une composition du verre résiduel constante. Celui-ci est atteint si tout le molybdène présent cristallise sous forme de powellite. L'analyse de l'aire des pics de diffraction semble montrer que la quantité de powellite détectée par DRX est équivalente pour les traitements N et NCN¹³, comme c'est le cas pour les échantillons des séries Mxg-N et Mxg1-N.

Si l'on suppose que la composition des cristaux de powellite dans les échantillons de la série Mxg1-NCN ont un taux de dopage en Gd proche de celui de la céramique CGd, nous pouvons déduire la concentration en MoO₃ du verre résiduel à partir de l'abaque réalisé pour la quantification. Ces valeurs sont reportées sur la figure 4.33,(b). Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2 (cf. 2.3.A.1 p.64), l'absorption de la powellite dépend très fortement du dopage en terre rare. C'est pourquoi nous avons réalisé des mesures par microsonde électronique afin de quantifier la concentration en élément Mo dans le verre résiduel. Ces mesures montrent

12. Le pic Raman à 1002 cm⁻¹ est également détecté comme dans les échantillons de la série Mxg1 et Mxg1-N. Ce pic n'évolue pas avec le traitement thermique et n'a pas pu être identifié.

13. Si l'on suppose, pour des raisons d'absorption, que le taux d'insertion des ions Gd³⁺ dans la structure powellite est similaire après les deux traitements thermiques.

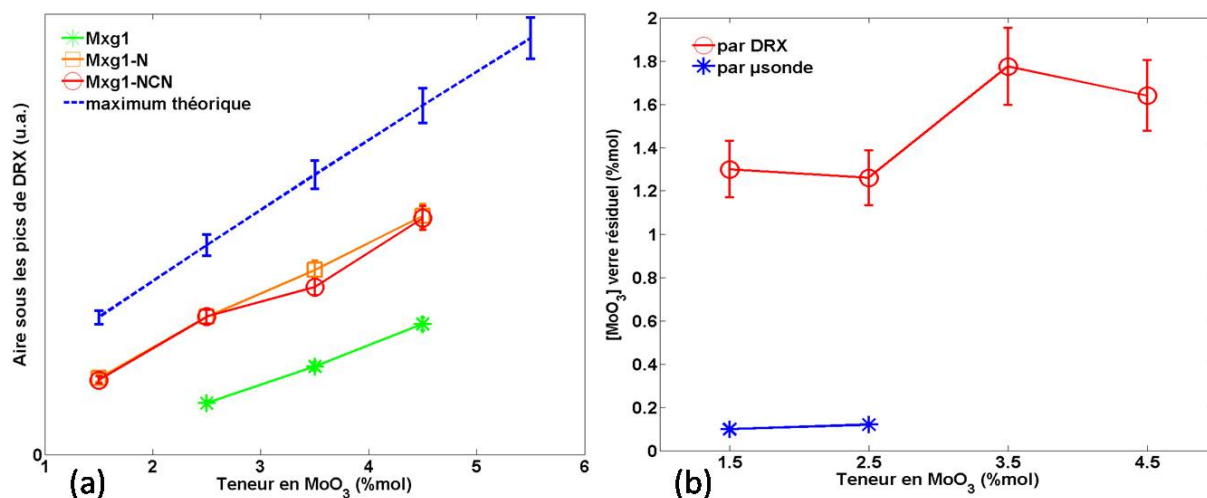


FIGURE 4.33 – (a) Aires sous les pics de diffraction en fonction de la teneur en oxyde de molybdène et du traitement thermique. (b) Concentration en MoO₃ dans le verre résiduel des échantillons de la série Mxg1-NCN par deux méthodes : à partir de la quantification par DRX et par mesures par microsonde électronique.

que les concentrations en MoO₃ dans le verre résiduel des échantillons M15g1-NCN et M25g1-NCN sont faibles et se situent autour de 0.1 %mol. Ceci est en accord avec les mesures par MET+EDX (cf. § 4.2 p. 126). Les résultats calculés à partir de la méthode de quantification par DRX et les mesures par microsonde électronique sont reportés sur la figure 4.33,(b). Il semble que l'analyse par DRX surestime beaucoup la concentration en MoO₃ dans le verre résiduel. Des hypothèses pour expliquer cet écart ont été données dans le chapitre précédent (cf. p. 102).

4.3.B.2 Série 2L-NCN

Les diagrammes de DRX des échantillons de la série 2L-NCN sont donnés sur la figure 4.34,(a). Les deux échantillons contiennent à la fois la phase powellite, majoritaire et une phase de type apatite, minoritaire. La proportion relative de cette phase secondaire est beaucoup plus importante dans l'échantillon complexe SM2L-NCN que dans l'échantillon M352L-NCN. Pour les deux échantillons, les pics de cette phase se situent entre ceux des phases Nd₈Ca₂(SiO₄)₆O₂ et Gd₈Ca₂(SiO₄)₆O₂. Il semble donc que ces deux phases ne soient pas présentes à la fois, mais qu'une phase de type Nd_{8-x}Gd_xCa₂(SiO₄)₆O₂ ait cristallisé. La proportion relative d'apatite par rapport à la powellite est plus importante après le traitement NCN qu'après le traitement N pour l'échantillon SM2L, alors que c'est l'inverse pour l'échantillon M352L.

Sur les spectres Raman de la série 2L-N (cf. fig. 4.34,(b)), la seule phase cristallisée détectée est la phase CaMoO₄. Encore une fois, la spectroscopie Raman ne nous permet pas de déceler la présence d'une phase secondaire de type apatite.

Le tableau 4.1 récapitule les seuils en [MoO₃] de la cristallisation de la powellite, la morphologie des cristaux

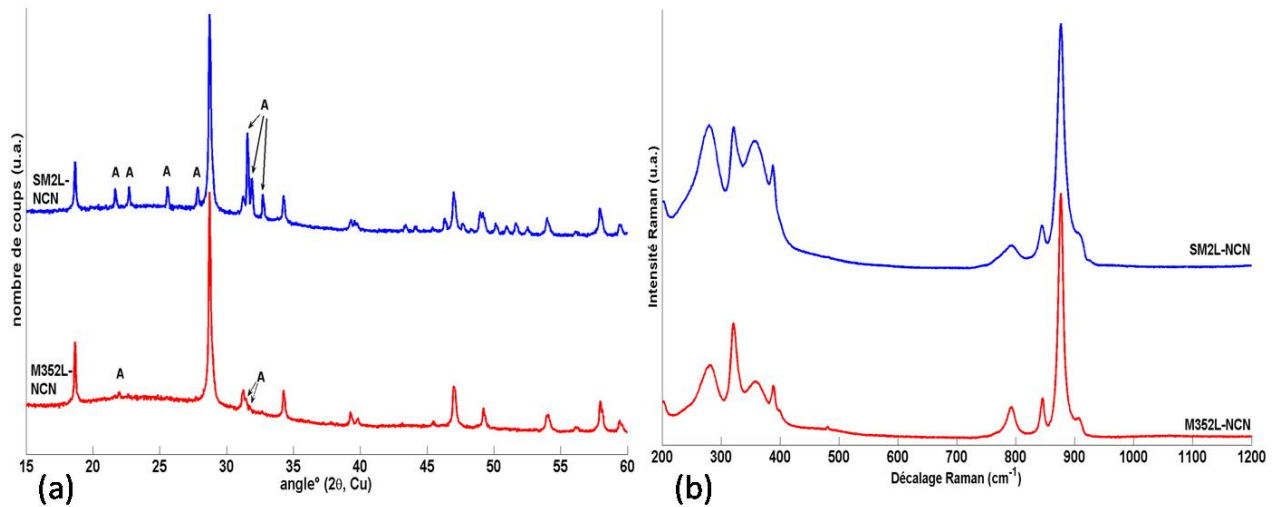


FIGURE 4.34 – (a) Diagrammes de DRX des échantillons de la série 2L-NCN. Les poudres analysées proviennent du cœur des échantillons. Les pics non indexés sont attribués à la phase CaMoO_4 (fiche JCPDS 01-077-2238). A : apatite. (b) Spectres Raman des échantillons coulés sur plaque de la série 2L-NCN. Les spectres sont normalisés à la raie la plus intense.

du cœur et la nature des phases cristallisées de surface pour les séries Mxg1, Mxg1-N et Mxg1-NCN.

4.4 Discussion du chapitre 4

Les échantillons étudiés dans ce chapitre sont très complexes du fait de leur forte teneur en molybdène et/ou terres rares. Plusieurs phénomènes interviennent lors de la synthèse, ce qui aboutit à des microstructures singulières. Il est donc intéressant de discuter de plusieurs points. Dans un premier temps nous discuterons de l'origine de la séparation de phase verre-verre dans les verres résiduels, puis nous étudierons le lien entre cette séparation de phase et la cristallisation de la phase powellite. Enfin, nous discuterons des conditions de cristallisation de la phase apatite, qui a lieu dans certains échantillons.

Pour certaines compositions, les verres résiduels des séries Mxg1 et M25gy présentent une séparation de phase verre-verre. Cette dernière est clairement observée par MET pour $[\text{Gd}_2\text{O}_3] \geq 1 \text{ \%mol}$ et $[\text{MoO}_3] \geq 1.5 \text{ \%mol}$. La taille caractéristique des sous réseaux présents dans les verres séparés est peu influencée par la teneur en MoO_3 , en revanche elle l'est énormément par la teneur en terre rare. L'étude de la microstructure des échantillons montre qu'il a eu une décomposition spinodale avec une forte interconnexion entre les sous réseaux [1]. Les analyses chimiques ont montré que l'un des sous réseaux est enrichi en éléments TR, Mo et Ca alors que l'autre est enrichi en Si. La spéciation des éléments B et Na n'as pas pu être étudiée. Néanmoins, les études reportées dans la littérature (cf. chap. 1 § 1.2.C.1 p. 31) montrent qu'en général les terres rares et les modificateurs de réseau se trouvent dans un environnement boraté. On peut donc penser que l'élément B se trouve plutôt dans le sous réseau enrichi en terres rares et molybdène.

Série	$[\text{MoO}_3]_{\min}$	Nature des phases cristallisées dans le cœur	Morphologie des cristaux de powellite dans le cœur	Phases de surface
Mxg1	2.5 %mol	powellite	globules séparés	néant
Mxg1-N	0.5 %mol	$[\text{MoO}_3] = 0.5$ %mol, powellite $[\text{MoO}_3] = 1.5$ %mol, powellite $[\text{MoO}_3] \geq 2.5$ %mol, powellite $[\text{MoO}_3] = 4.5$ %mol, powellite et apatite	dendrites aiguilles en croix bipyramides bipyramides	Phase inconnue riche en Si, Ca et Gd ++
Mxg1-NCN	1.5 %mol	$[\text{MoO}_3] = 1.5$ %mol, powellite $[\text{MoO}_3] \geq 2.5$ %mol, powellite	globules et aiguilles en croix bipyramides	Phase inconnue riche en Si, Ca et Gd +

Tableau 4.1 – Tableau récapitulatif de la cristallisation des séries Mxg1, Mxg1-N et Mx1-NCN. Seuil minimum en $[\text{MoO}_3]$ pour obtenir la cristallisation de la powellite et nature des phases cristallisées dans le cœur et les couches de surface.

Verres	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	CaO	Al_2O_3	MoO₃	TR_2O_3	structure verre	ref
M15g1	58.72	15.62	12.34	7.09	3.73	1.5	1	DS	ce travail
Nd6	57.24	10.32	16.29	8.29	5.04	1.59	1.22	homogène	[10]
M25n2	56.88	15.14	11.95	7.92	3.61	2.5	2	DS	ce travail
Mo5	55.29	9.97	15.74	8.01	4.87	2.61	3.50	homogène	[10]

Tableau 4.2 – Effets de la composition chimique sur la décomposition spinodale des verres riches en terres rares après une coulée sur plaque. DS : décomposition spinodale

N. Chouard a étudié des verres dans le même système que les échantillons des séries Mxg1 et M25gy dont les compositions sont reportées dans le tableau 4.2 [10]. La comparaison de ces compositions montre qu'une teneur plus faible en B_2O_3 (10 %mol environ) et une teneur plus importante en Na_2O (16 %mol environ) permet d'éviter la décomposition spinodale même avec des teneurs importantes en terre rare (jusqu'à 3.50 %mol en Nd_2O_3). Il semble donc que la décomposition spinodale observée dans certains de nos échantillons soit amorcée par la forte teneur en oxyde de bore associée à une forte teneur en MoO_3 et TR_2O_3 .

Remarque : Augmenter la teneur en Na_2O peut être préjudiciable et entraîner la cristallisation de la phase hydrosoluble Na_2MoO_4 . Il serait donc intéressant d'étudier des verres contenant un peu moins de B_2O_3 que les séries de ce travail en augmentant à la fois les teneurs en Na_2O et CaO pour privilégier la cristallisation de la phase CaMoO_4 tout en limitant la décomposition spinodale des verres résiduels qui contiennent une forte teneur en terre rare.

Nous allons à présent discuter de l'effet de la teneur en terre rare sur la séparation liquide-liquide liée aux fortes teneurs en MoO_3 . La comparaison des séries Mxg et Mxg1 et l'étude de la série M25gy ont montré que l'ajout de terre rare modifie très fortement la séparation de phase liquide-liquide liée à la teneur en MoO_3 lors de la synthèse. Pour $[\text{MoO}_3] = 2.5$ %mol, l'ajout de 2 %mol en terre rare (Gd_2O_3 ou Nd_2O_3) permet de supprimer la séparation liquide-liquide qui entraîne la formation de globules de powellite avec des inclusions très riches en molybdènes. Le même phénomène a récemment été reporté dans la littérature sur une série de verres riches en oxyde de néodyme contenant 1.5 %mol en MoO_3 (cf. tableau 4.2 et [10, 15]). Pour éviter la

séparation de phase liée à une teneur en MoO_3 de 1.5 %mol, l'ajout de 0.4 %mol en Nd_2O_3 suffit pour une coulée sur plaque et l'ajout de 1.65 %mol en Nd_2O_3 est nécessaire pour un refroidissement lent ($1^\circ\text{C}/\text{min}$). L'hypothèse retenue par les auteurs pour expliquer l'inhibition de la séparation de phase est la suivante : "les ions TR^{3+} auraient un effet dispersant sur les entités MoO_4^{2-} dans le verre, en gênant leur regroupement au sein du liquide surfondu". Ils ont donc proposé le schéma structural présenté dans le chapitre 1 (cf. fig. 1.18 p. 35). Ce schéma structural ne peut pas être proposé dans notre cas. En effet, nous avons vu précédemment que cette inhibition de la séparation de phase, liée à la teneur en MoO_3 , s'accompagne d'une décomposition spinodale du verre résiduel. L'un des sous réseau est enrichi en éléments Mo, Gd, Ca (analyse STEM + EDX) et vraisemblablement en élément B d'après les résultats de la littérature. De plus, ce sous réseau est très hétérogène (pour $[\text{TR}_2\text{O}_3] = 2$ %mol) et peut contenir des globules, cristallisés (powellite) ou amorphes très enrichis en éléments Mo, TR et Ca. Il est donc étonnant que la cristallisation de phases de type CaMoO_4 ou $\text{TRA}(\text{MoO}_4)_2$ (A, alcalin) ne soit pas plus importante [16]. Une hypothèse pour expliquer cette faible tendance à la cristallisation du molybdène pourrait être lié au principe de confusion chimique [17]. Suivant ce principe, l'ajout simultané de plusieurs éléments pouvant entraîner la dévitrification permet de limiter ou d'éliminer la cristallisation. La "solubilisation" des entités MoO_4^{2-} par les terres rares est donc difficile à interpréter car elle s'accompagne d'autres phénomènes complexes.

Dans certains échantillons des séries étudiées dans ce chapitre, la cristallisation d'une seconde phase apparaît après traitement thermique. Cette phase a une structure apatite et incorpore simultanément les deux terres rares Gd et Nd lors d'un codopage, sa composition est de type $\text{Nd}_{8-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Elle apparaît dans les échantillons riches en TR_2O_3 (1 %mol) et pour de fortes teneurs en MoO_3 (≥ 3.5 %mol). Le codopage Nd/Gd favorise son apparition ce qui est cohérent avec la littérature [12, 18]. Dans les échantillons simples (verre résiduel à 5 oxydes), la cristallisation de l'apatite est très différente en fonction du traitement thermique. Il semble que la phase de 20 heures à 1050°C inhibe fortement sa cristallisation. Ceci pourrait donc indiquer qu'elle germe sur des hétérogénéités qui se dissolvent pendant la phase de croissance. C'est pourquoi, elle ne cristalliserait pas lors de la troisième phase du traitement NCN. Cet effet est inversé lorsque l'on complexifie la matrice vitreuse (série 2L). Les échantillons 2L traités thermiquement contiennent beaucoup plus de cristaux d'apatite (en nombre et quantité totale). Un effet similaire sur la cristallisation de l'apatite $\text{Nd}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, lié à l'ajout de platinoïdes (à hauteur de 0.99 %mol), a été rapporté dans la littérature [10]. L'interaction entre la cristallisation des phases apatites et powellite est complexe, elle a été étudiée dans la thèse de N. Chouard [10]. Dans notre cas, nous ne disposons pas de suffisamment de données pour expliquer pourquoi la cristallisation de l'apatite a lieu dans l'échantillon M45g1-N et pas dans les autres échantillons de la série.

Pour conclure cette discussion, l'ajout de terres rares et la complexification de la matrice vitreuse ont des effets très importants sur la séparation liquide-liquide liée au MoO_3 , sur la décomposition spinodale du verre résiduel et sur la cristallisation des phases molybdates et apatite. Cependant, les causes des effets sont complexes

et difficiles à élucider.

Conclusions du chapitre 4

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de l'ajout croissant d'oxyde de terres rares (Gd ou Nd/Gd) dans un verre aluminoborosilicaté afin d'étudier l'influence de la teneur en terres rares et de la complexification de la matrice vitreuse sur sa cristallisation. La distribution en taille et en concentration de cristaux a été contrôlée par différents traitements thermiques. Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- L'étude des échantillons coulés sur plaque de la série Mxgl montre que la cristallisation de la phase CaMoO_4 apparaît entre 1.5 et 2.5 %mol en MoO_3 . La solubilité de l'oxyde de molybdène est donc plus importante lorsque $[\text{Gd}_2\text{O}_3] = 1$ %mol que lorsque $[\text{Gd}_2\text{O}_3] = 0.15$ %mol. Pour des teneurs supérieures ou égales à 2.5 %mol en MoO_3 , un phénomène de séparation de phase liquide-liquide a lieu lors de la synthèse. Cette séparation de phase entraîne la formation de globules riches en éléments Ca, Mo et O qui cristallisent principalement sous forme de powellite pendant le refroidissement. De plus, lorsque $[\text{Gd}_2\text{O}_3] = 1$ %mol et $[\text{MoO}_3] \geq 1.5$ %mol, les verres résiduels présentent une séparation de phase verre-verre. Deux sous réseaux sont observés, l'un enrichi en éléments Gd, Mo et Ca et l'autre enrichi en élément Si.
- L'augmentation de la teneur en terre rare inhibe la séparation de phase et la nucléation de la powellite liées à une trop forte concentration en MoO_3 . Cette inhibition s'accompagne d'une séparation verre-verre liée à la teneur importante en terre rare. Deux sous réseaux sont observés, l'un enrichi en éléments Gd, Mo et Ca et l'autre enrichi en élément Si.
- Après un traitement thermique de nucléation à 750 ou 820°C, la quantité de powellite est fortement augmentée. Cependant, un traitement à 750°C ne permet pas d'homogénéiser la taille des cristaux, alors que celui à 820°C permet d'obtenir rapidement (moins de 200 min) une distribution en taille homogène.
- Les deux traitements thermiques N et NCN, optimisés dans ce travail, permettent d'obtenir des vitrocéramiques avec des distributions en taille de cristaux variées tout en conservant un verre résiduel de composition similaire. Et ce, malgré le fait que la température de dissolution des petits cristaux de powellite soit plus faible que la température optimale de croissance.
- La composition des vitrocéramiques choisie pour ce travail, présente une très bonne résistance à la cristallisation de phases indésirables, comme Na_2MoO_4 . Cependant, des phases de structure apatite de composition $\text{Nd}_{8-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ cristallisent dans le cœur de certains échantillons. De plus, l'oxyde de néodyme cristallise plus facilement que l'oxyde de gadolinium sous forme d'apatite après traitement thermique. La complexification de la matrice vitreuse (par ajout d'agents nucléants entre autre) modifie de façon significative la cristallisation des phases powellite et apatite.

Références

- [1] M. Suzuki and T. Tanaka. Composition dependence of microstructures formed by phase separation in multi-component silicate glass. *ISIJ International*, 48 :405–411, 2008.
- [2] L. Aleksandrov, T. Komatsu, R. Iordanova, and Y. Dimitriev. Structure study of MoO_3 - ZnO - B_2O_3 glasses by Raman spectroscopy and formation of α - ZnMoO_4 nanocrystals. *Opt. Mater.*, 33(6) :839 – 845, 2011.
- [3] D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, and D. Neuville. Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO_3 by MAS -NMR and Raman spectroscopies. *J. Nucl. Mater.*, 396 :94–101, 2010.
- [4] T. Sekiya, N. Mochida, and S. Ogawa. Structural study of MoO_3 - TeO_2 glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 185 :135 – 144, 1995.
- [5] P. Colomban. Polymerization degree and raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics. *J. Non-Cryst. Solids*, 323 :180 – 187, 2003.
- [6] E. Malchukova, B. Boizot, D. Ghaleb, and G. Petite. β -Irradiation effects in Gd-doped borosilicate glasses studied by EPR and Raman spectroscopies. *J. Non-Cryst. Solids*, 352 :297–303, 2006.
- [7] B. Boizot, S. Agnello, B. Reynard, R. Boscaino, and G. Petite. Raman spectroscopy study of β -irradiated silica glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 325 :22 – 28, 2003.
- [8] D. Neuville, L. Cormier, B. Boizot, and A.M. Flank. Structure of β -irradiated glasses studied by X-ray absorption and Raman spectroscopies. *J. Non-Cryst. Solids*, 323 :207 – 213, 2003.
- [9] H. Li, Y. Su, L. Li, and D. Strachan. Raman spectroscopic study of gadolinium (III) in sodium-aluminoborosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 292 :167–176, 2001.
- [10] N. Chouard. *Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [11] D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, and M. Lenoir. Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of SiO_2 - Na_2O - CaO - B_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 :774–783, 2007.
- [12] A. Quintas. *Étude de la structure et du comportement en cristallisation d’un verre nucléaire d’aluminoborosilicate de terre rare*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [13] A. Quintas, D. Caurant, O. Majerus, J.L. Dussossoy, and T. Charpentier. Effect of changing the rare-earth cation type on the structure and crystallisation behaviour of an aluminoborosilicate glass. *Phys. Chem. Glasses*, 49, 2008.
- [14] G. Rizza, Y. Ramjauny, T. Gacoin, L. Vieille, and S. Henry. Chemically synthesized gold nanoparticles embedded in a SiO_2 matrix : A model system to give insights into nucleation and growth under irradiation. *Phys. Rev. B*, 76 :245414, 2007.
- [15] N. Chouard, D. Caurant, O. Majerus, J.L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, R. Baddour-Hadjean, and J.-P. Pereira-Ramos. Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO_3 in an aluminoborosilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 357 :2752–2762, 2011.

- [16] V.V. Atuchin, O.D. Chimitova, T.A. Gavrilova, M.S. Molokeev, S. Kim, N.V. Surovtsev, and B.G. Bazarov. Synthesis, structural and vibrational properties of microcrystalline $\text{RbNd}(\text{MoO}_4)_2$. *J. Cryst. Growth*, 318 :683 – 686, 2011.
- [17] J. Lucas. Fluoride glasses. *J. Mater. Sci.*, 24 :1–13, 1989.
- [18] J.P. Grandet. *Élaboration et caractéristiques des cristaux massifs et en couches minces pour l'optique*. EDP Sciences, 2003.

Chapitre

5

Insertion des terres rares dans la powellite

5.1	Effets de la compensation de charge électronique dans les céramiques de référence	150
5.1.A	Analyse par RPE	150
5.1.B	Analyse par spectroscopie Raman	153
5.2	Effet des teneurs en MoO_3 et Gd_2O_3 dans les vitrocéramiques sur l'insertion des terres rares dans la structure powellite	156
5.2.A	Analyse par RPE	157
5.2.B	Analyse par spectroscopie Raman	162
5.2.B.1	Évolution de la largeur du pic principal de la powellite (pic A)	163
5.2.B.2	Évolution du pic B avec les teneurs en $[\text{MoO}_3]$ et $[\text{Gd}_2\text{O}_3]$	165
5.3	Effet de la nature des terres rares et de la complexification de la matrice vitreuse	167
5.4	Discussion du chapitre 5	171
	Conclusions du chapitre 5	173
	Références	174

Ce chapitre est consacré à l'analyse de l'insertion des terres rares dans la structure powellite. Cette étude est essentiellement basée sur des méthodes spectroscopiques car elles sont adaptées lorsque de bonnes sondes sont employées. Les résultats de RPE et de spectroscopie Raman sont mis en parallèle afin de mieux comprendre l'insertion de terres rares trivalentes dans la structure powellite. Les mêmes analyses ont été faites sur des céramiques de référence et les vitrocéramiques étudiées dans les chapitres 3 et 4. De plus, des analyses par microsonde électronique ont été réalisées sur certains échantillons, obtenus par traitement thermique, afin de relier les résultats obtenus par spectroscopie et le taux d'insertion des terres rares dans la powellite.

5.1 Effets de la compensation de charge électronique dans les céramiques de référence

Comme vu dans le paragraphe § 1.2.C.2 (page 35) l'insertion de terres rares dans la powellite peut être compensée par un alcalin. Nous avons donc synthétisé une céramique dopée au gadolinium non compensée (CGd) et une céramique dopée au gadolinium et compensée en charge par du sodium (CGdNa). Les deux céramiques ont été analysées par DRX, RPE, spectroscopie Raman et microsonde électronique.

5.1.A Analyse par RPE

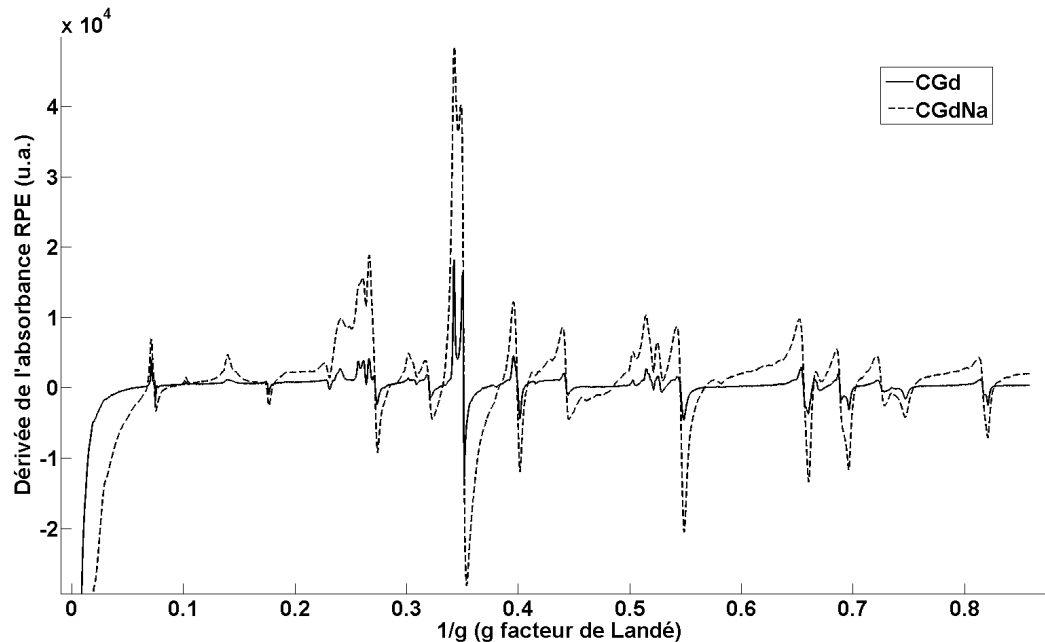


FIGURE 5.1 – Spectres RPE des céramiques CGd et CGdNa ($P = 5$ mW, $f = 9.86$ GHz).

Les spectres RPE des céramiques CGd et CGdNa sont représentés sur la figure 5.1. Toutes les raies pour-

raient être associées aux ions Gd^{3+} dans la structure powellite [1]. Cependant, la présence d'ions molybdènes paramagnétiques dans la phase powellite n'est pas exclue. Il se pourrait par exemple que des substitutions de type $(Ca^{2+}, Mo^{6+}) \leftrightarrow (Gd^{3+}, Mo^{5+})$ aient lieu. Des recuits en environnement réducteur (sous vide) pourraient permettre d'identifier les raies RPE associées aux ions Mo^{5+} dans la phase powellite [2]. Nous avons réalisé un recuit de 12 heures sous vide ($P \leq 10^{-6}$ mbar) pour les céramiques C, CGd et CGdNa. Après recuit, les céramiques ont pris une coloration bleu-grise mais l'analyse RPE n'a pas mis en évidence la présence d'ions molybdène paramagnétiques. La coloration pourrait alors venir d'ions molybdène paramagnétiques à temps de relaxation très courts comme les ions Mo^{4+} par exemple.

L'effet de la compensation en charge sur l'insertion des ions Gd^{3+} dans la powellite entraîne une évolution très importante du spectre RPE. D'une part, la largeur des raies RPE augmente de façon significative en présence d'ions Na^+ . Cet élargissement est vraisemblablement dû à l'interaction dipôle-dipôle entre les ions Gd^{3+} . Sachant que le taux d'insertion théorique est seulement de 0.4 %, l'élargissement important des raies RPE du Gd^{3+} pourrait être dû à leur distribution hétérogène dans la structure powellite. D'autre part, le calcul de la double intégrale de chacun des spectres RPE montre que la quantité d'ions Gd^{3+} insérés dans la structure powellite est multipliée par un facteur d'environ 3.5 grâce à la compensation de charge par les ions Na^+ . Les substitutions de type 2 Ca^{2+} par un couple Gd^{3+}, Na^+ semblent donc plus faciles que les substitutions de type 3 Ca^{2+} par 2 Gd^{3+} plus lacune ou $(Ca^{2+}, Mo^{6+}) \leftrightarrow (Gd^{3+}, Mo^{5+})$ ¹.

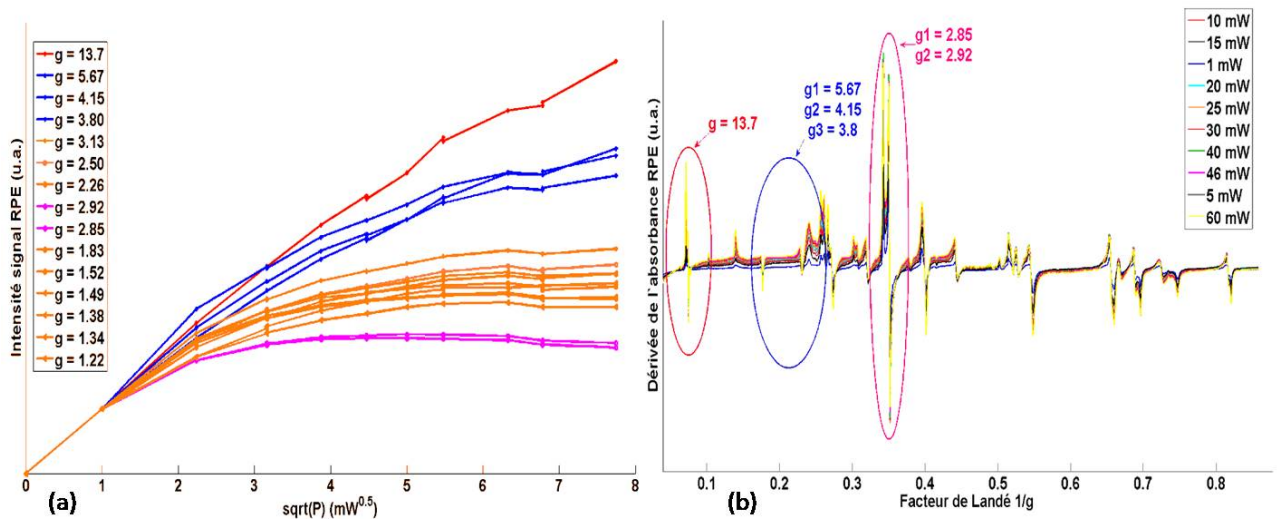


FIGURE 5.2 – (a) Courbes de saturation à température ambiante des raies RPE attribuées aux ions Gd^{3+} dans la céramique CGd. (b) Évolution des spectres RPE de la céramique CGd avec la puissance micro-onde.

La figure 5.2, (a) illustre l'évolution de l'intensité des raies RPE attribuées aux ions Gd^{3+} dans la céramique CGd en fonction de la puissance micro-onde, calcul effectué à partir des spectres donnés sur la figure 5.2, (b).

1. En jouant sur la nature de l'atmosphère (réductrice), il doit être possible d'augmenter le taux d'insertion des ions Gd^{3+} dans la céramique non compensée en favorisant la présence d'ions Mo^{5+} .

L'étude de la puissance de saturation (puissance où le nombre de transitions entre les niveaux d'énergie n'augmente plus) permet de discriminer plusieurs sites RPE pour les ions Gd^{3+} dans la structure powellite. L'analyse des courbes de saturation des raies RPE des céramiques CGd et CGdNa (cf. fig. 5.2, (a)) montre qu'il existe au moins quatre familles de raies RPE. Cela signifie que les ions Gd^{3+} se trouvent dans plusieurs environnements dans la structure powellite. De plus, l'ajout de Na_2O ne semble pas modifier la proportion relative des différents sites RPE. Le fait que des nouveaux sites correspondant à des ions Gd^{3+} "compensés" ne soient pas observés par RPE suggère que la distorsion liée à la substitution de Ca^{2+} par Na^+ n'est pas suffisante pour influencer les électrons f de cœur des ions Gd^{3+} . Une substitution à longue distance pourrait également être supposée.

Nom	MoO ₃	CaO	Gd ₂ O ₃	Na ₂ O	total	composition
CGd (%mass)	70.86	26.89	0.134	0	97.88	$Ca_{0.974}Gd_{0.0015}MoO_4$
CGd (% mol)	50.62	49.30	0.04	0	100	
CGdNa (%mass)	70.20	26.49	0.48	0.008	97.18	$Ca_{0.968}Gd_{0.0055}Na_{0.0054}MoO_4$
CGdNa (%mol)	50.66	49.06	0.138	0.136	100	

Tableau 5.1 – Compositions (en %mass mesuré) et en %mol (calculées après normalisation à 100 du total) obtenues par microsonde électronique en mode focalisé, moyenne sur 30 points.

Les analyses par microsonde électronique sont données dans le tableau 5.1. Les compositions des deux céramiques déduites de ces analyses sont données dans la dernière colonne du tableau. Si l'on suppose que tous les sites tétraédriques sont occupés par des ions molybdène, il y a alors des lacunes sur les sites octaédriques occupés par les ions calcium puisque le taux d'occupation des sites octaédriques est inférieur à 1 (cf. tableau 5.1). Ces lacunes sur les sites du calcium seraient alors accompagnées par des lacunes d'oxygène. Ceci peut également venir à la fois de la calibration de l'appareil et du fait que la concentration en gadolinium varie beaucoup spatialement. Les analyses réalisées sur les céramiques de référence n'ont pas permis de déterminer si l'insertion des ions gadolinium se fait préférentiellement dans le cœur des grains ou à leur périphérie. Globalement, les analyses par microsonde montrent que l'ajout d'ions alcalins favorise l'insertion des terres rares trivalentes dans la powellite, ce qui est en accord avec les résultats de RPE. Il semblerait, d'après la distribution en ions Na^+ , que ces derniers agissent en compensateurs de charge plutôt qu'en fondants chimiques, ce point sera discuté en fin de chapitre. De plus, l'incertitude de mesure ne permet pas de conclure quantitativement sur le taux d'insertion du gadolinium dans la phase powellite, vraisemblablement du fait de la variation spatiale du taux d'insertion.

Remarque : il semble que le taux d'insertion des ions Gd^{3+} ne dépende pas du temps de frittage. En effet, un lot de céramiques de référence a été fritté pendant 3 h, alors qu'un autre lot de compositions identiques a été fritté pendant 15 heures pour améliorer les propriétés mécaniques des pastilles. Les spectres RPE des deux lots sont très similaires, ce qui signifie que le taux d'insertion global est comparable.

5.1.B Analyse par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des céramiques non dopées (C) et dopées (CGd et CGdNa) sont représentés sur la figure 5.3.

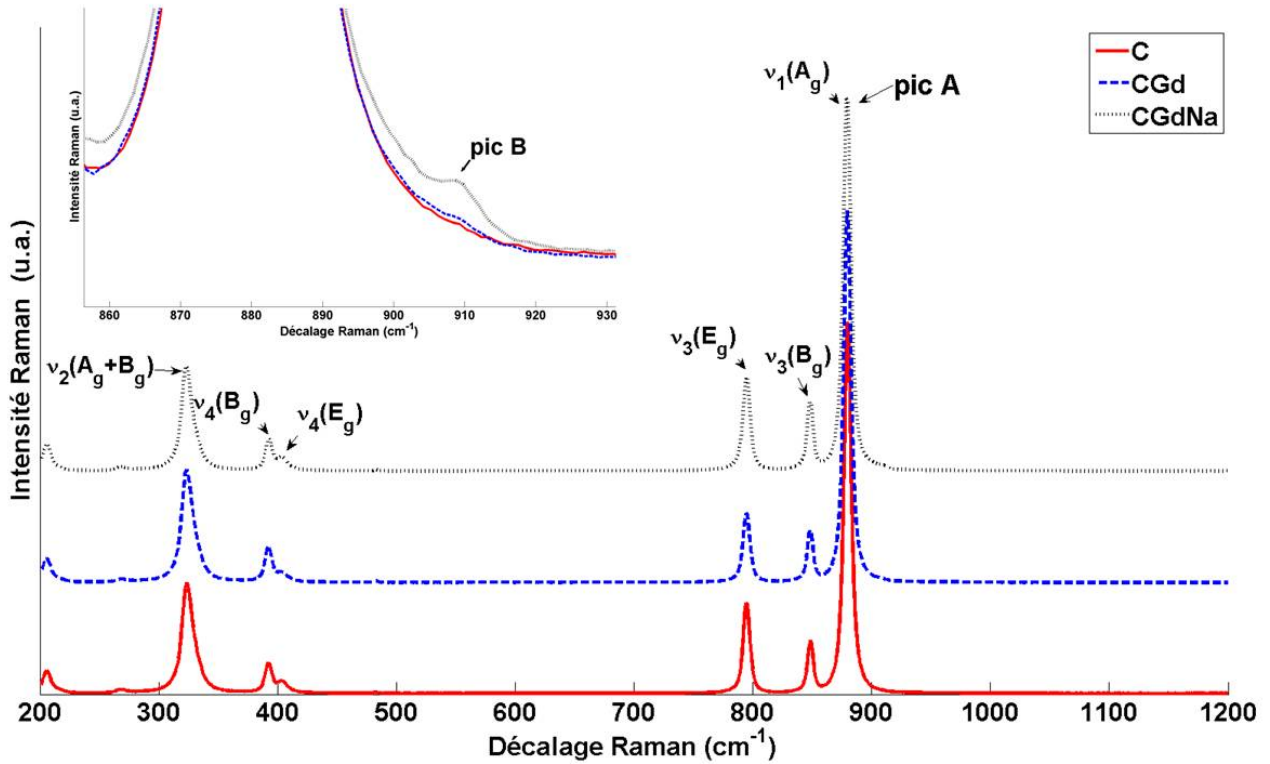


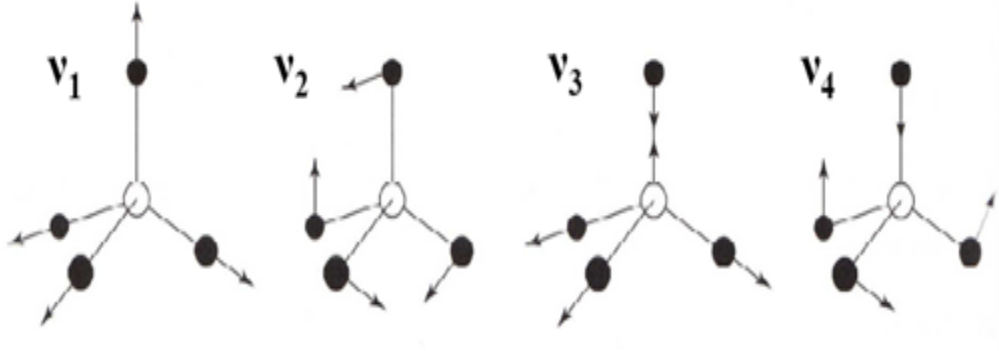
FIGURE 5.3 – Spectres Raman normalisés à la raie la plus intense (pic A) des céramiques de référence C, CGd et CGdNa. ($\lambda = 532$ nm). Le même style de trait est conservé dans le zoom présenté en médaillon.

Les bandes Raman de la phase powellite peuvent être classées en deux catégories :

- Les modes internes qui correspondent aux vibrations du tétraèdre MoO_4^{2-} .
- Les modes de réseau qui correspondent aux mouvements de vibration entre les différents tétraèdres.

En solution, un tétraèdre possède quatre modes de vibration ν_1 (élongation symétrique ou symmetric stretching), ν_2 (déformation de pliage symétrique ou symmetric bending), ν_3 (élongation antisymétrique ou antisymmetric stretching), ν_4 (déformation de pliage antisymétrique ou antisymmetric bending) (cf. fig. 5.4). La phase powellite CaMoO_4 présente 7 modes internes actifs en spectroscopie Raman : $\nu_1(A_g)$, $\nu_2(A_g)$, $\nu_2(B_g)$, $\nu_3(B_g)$, $\nu_3(E_g)$, $\nu_4(B_g)$ et $\nu_4(E_g)$ [3–6]. Tous ces modes sont visibles entre 300 et 900 cm^{-1} comme le montre la figure 5.3. Les modes de vibration du réseau sont visibles entre 100 et 300 cm^{-1} et sont peu intenses, par conséquent ils sont peu étudiés dans la littérature et n'ont pas été analysés dans ce travail.

Il est important de noter que l'intensité des bandes des vibrations internes de la powellite varient fortement en fonction de l'orientation des cristaux par rapport au faisceau [3]. Seul le mode $\nu_1(A_g)$ varie relativement peu en fonction de l'orientation.


 FIGURE 5.4 – Modes de vibration d'un tétraèdre MoO_4^{2-} en solution [3].

Pour la céramique C, les bandes observées sont attribuées aux modes de vibration internes des tétraèdres MoO_4^{2-} dans la structure powellite et leurs positions sont en accord avec la littérature [3–8]. Les mêmes bandes sont observées pour la céramique CGd alors qu'une bande supplémentaire est observée pour la céramique CGdNa. Ce pic supplémentaire apparaît dans la région $906\text{--}909\text{ cm}^{-1}$, sa largeur est difficile à calculer à cause du pic ν_1 très intense de la powellite pure. Cette largeur est estimée à environ 10 cm^{-1} en mesurant la largeur à mi - hauteur du côté le moins perturbé par le pic ν_1 de la powellite pure.

Par souci de simplicité, nous définissons ici quelques notations utilisées par la suite. Les bandes ν_1 à **878** et à **907** cm^{-1} de la powellite seront respectivement notées **pic A** et **pic B**. Nous définissons $I_{B/A}$ comme le rapport de l'intensité du pic B sur l'intensité du pic A. Nous appelons **t.i._{TR}** le taux d'insertion en terres rares avec $\text{TR} = \text{Gd}^{3+}$ ou Nd^{3+} dans la phase powellite.

Étant données la faible valeur de $I_{B/A}$ et la proximité des pics A et B, il est difficile de distinguer la présence du pic B dans la céramique non compensée CGd. Dans les travaux de C. Mendoza [3], de nombreuses céramiques dopées en terres rares, compensées et non compensées en charge ont été étudiées. D'après les analyses par spectroscopie Raman, un pic similaire a été observé mais uniquement pour les céramiques compensées par des ions Na^+ . Dans ces travaux, le pic B n'a pas été observé dans les céramiques non compensées même avec un t.i._{TR} théorique plus important (3 %, soit environ 10 fois supérieur à celui dans la céramique CGd). Ce pic a été attribué à la phase Na_2MoO_4 mais sa raie la plus intense apparaît généralement à des nombres d'ondes inférieurs compris entre 891 et 897 cm^{-1} [3, 8–10]. Il se pourrait donc que le pic B soit plutôt lié à l'insertion des ions Na^+ dans la structure powellite. Cependant, l'attribution définitive de ce pic n'est pas évidente. En effet, l'évolution de la fréquence de vibration des liaisons Mo-O est très dépendante de son environnement [11, 12] et de la distorsion de la structure [13, 14]. Ce pic pourrait donc être lié à la vibration de tétraèdres MoO_4^{2-} proches d'ions Na^+ dans une structure distordue.

Dans le tableau 5.2 sont reportées les fréquences de vibration du pic ν_1 de plusieurs molybdates en fonction

Composition	Pression	pic ν_1 (cm^{-1})	références
CaMoO₄	1 bar	877-879	[3, 5–8, 15], ce travail
CaMoO₄	1 \rightarrow 8 GPa	878 \rightarrow 900	[5, 16]
Na₂MoO₄	1 bar	891-897	[3, 8–10], ce travail
Na₂MoO₄	1 \rightarrow 10 GPa	894 \rightarrow 995	[10]
NaGd(MoO₄)₂	1 bar	882,889	[13], ce travail

Tableau 5.2 – Positions et variations de la bande ν_1 dans des molybdates de type $X_xY_y(\text{MoO}_4)_z$ en fonction de la nature des éléments X et Y et des conditions de pression reportées dans la littérature.

de la pression. Plusieurs hypothèses sont donc envisageables pour l’attribution du pic B. Premièrement, il se pourrait que ce pic corresponde à des entités MoO_4^{2-} dans la phase Na_2MoO_4 avec un environnement distordu, comme par exemple en surface des cristaux de powellite. Deuxièmement, nous pouvons le corrélér à des entités MoO_4^{2-} dans la phase CaMoO_4 avec un environnement mixte Ca^{2+} , Na^+ et Gd^{3+} distordu. Ce point sera discuté en fin de chapitre.

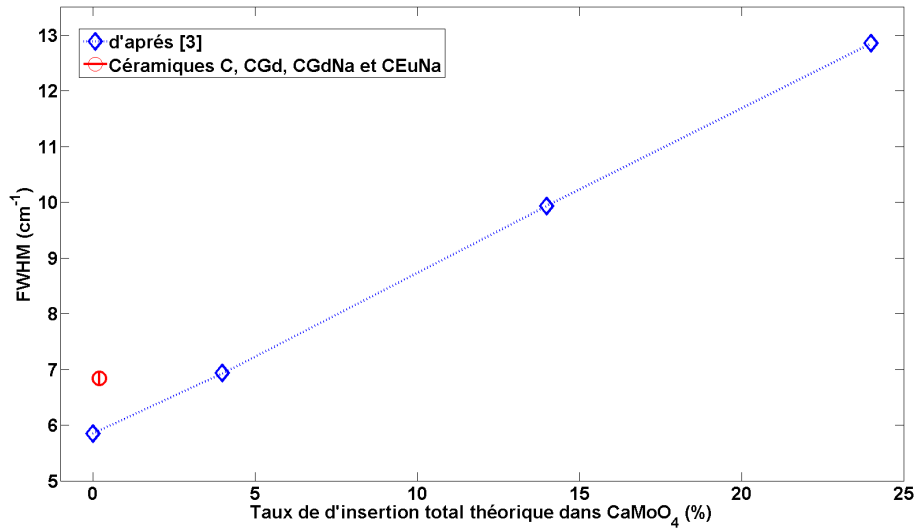


FIGURE 5.5 – Largeur à mi-hauteur du pic A en fonction du taux d’insertion total dans CaMoO_4 sur le site du calcium. Les losanges sont les valeurs reportées dans [3] pour des céramiques (les valeurs des taux de substitution sont théoriques). Le rond correspond à la valeur moyenne des FWHM mesurées sur les spectres Raman des céramiques C, CGd, CGdNa et CEuNa synthétisées lors de ce travail. La barre d’erreur est inférieure à la taille du symbole, la ligne pointillée est uniquement un guide.

Dans la littérature [3], la largeur à mi - hauteur (FWHM, Full Width at Half Maximum) du pic A a été reliée aux taux de substitution théorique sur le site du calcium (cf. fig. 5.5). Cette largeur à mi-hauteur ne semble pas dépendre du type d’élément incorporé mais seulement de sa quantité [3]. Dans notre travail, l’évolution de la FWHM ne montre pas de tendance particulière en fonction de la compensation de charge électronique (avec ou sans Na) ou en fonction de la terre rare (Gd ou Eu). Ceci pourrait être lié au faible dopage des céramiques CGd et CGdNa, et à la différence de sensibilité entre les spectroscopies Raman et RPE. La valeur moyenne

de la FWHM de $6.84 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ est reportée pour les quatre céramiques de référence sur la figure 5.5. La FWHM Raman étant reliée au désordre à moyenne distance, il semble que les céramiques synthétisées lors de ce travail soient plus désordonnées que dans la littérature [3]. Le même cycle thermique de synthèse a été réalisé mais nous avons utilisé une pression de pastillage supérieure (350 MPa contre 130 MPa, cf. § 2.1.A p. 58). A ce stade, l'hypothèse la plus probable pour expliquer cette différence de largeur est la différence de la pression de pastillage puisqu'elle est observée sur les céramiques non dopées. Il semble donc que l'élargissement du pic A ne soit pas uniquement lié au t.i._{TR}.

Remarque : La largeur du pic A varie spatialement de façon significative ($\pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$) dans CGd, ce qui n'est pas le cas dans les autres céramiques (moins de $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$). Ceci est cohérent avec les analyses par microsonde électronique qui mettent en évidence une distribution spatiale hétérogène du gadolinium particulièrement dans la céramique CGd. De plus, il semble que la FWHM n'est pas influencée par le temps de frittage. En effet, un lot de céramiques de référence a été fritté pendant 3 h, alors qu'un autre lot de compositions identiques a été fritté pendant 15 heures pour améliorer les propriétés mécaniques des pastilles. La FWHM moyenne du lot fritté pendant 3 heures est de $7.02 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$, valeur proche du lot fritté pendant 15 heures compte tenu de l'incertitude sur la mesure.

L'étude spectroscopique des céramiques de référence a permis de relier plusieurs paramètres mesurables au t.i._{Gd³⁺} et au désordre de la structure de la powellite. Les spectres RPE permettent de comparer le t.i._{Gd³⁺} relatif et la FWHM des raies Raman donne accès au désordre de la phase powellite à moyenne distance. Ce désordre peut être du à une distorsion lors de la cristallisation et/ou à l'insertion d'éléments dans la structure powellite. Les deux méthodes spectroscopiques sont complémentaires pour mieux comprendre l'insertion des terres rares dans la phase powellite. Cependant la RPE semble plus sensible à l'évolution du t.i._{Gd³⁺} que la spectroscopie Raman. Nous avons également mis en évidence la présence du pic B à 907 cm^{-1} , vraisemblablement lié à l'insertion d'ions Na⁺ et Gd³⁺ dans la structure powellite.

5.2 Effet des teneurs en MoO₃ et Gd₂O₃ dans les vitrocéramiques sur l'insertion des terres rares dans la structure powellite

Comme nous venons de le voir, le taux d'insertion des terres rares dans la phase powellite dépend de la présence de compensateurs de charge comme les alcalins. Nous allons à présent étudier l'influence de la teneur en terres rares, de la teneur en molybdène et des traitements thermiques sur l'insertion des terres rares dans la powellite formée dans les vitrocéramiques. Les séries Mxg et Mxg1 sont analysées par RPE et Raman afin de comparer le t.i._{Gd³⁺}.

5.2.A Analyse par RPE

La spectroscopie RPE nous permet d'accéder à la nature et à la quantité totale d'espèces paramagnétiques présentes dans les vitrocéramiques et permet également d'identifier l'environnement de ces espèces.

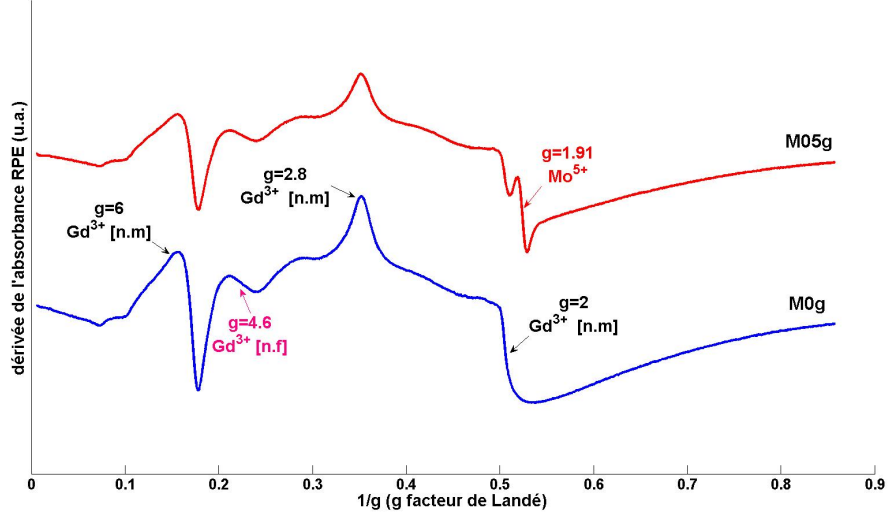


FIGURE 5.6 – Spectres RPE des verres M0g et M05g après la trempe ($P = 5$ mW, $f = 9.86$ GHz).

Sur la figure 5.6 sont donnés les spectres RPE des verres M0g et M05g afin d'attribuer les raies des espèces paramagnétiques présentes dans les verres avant cristallisation.

Le spectre du verre M0g présente plusieurs raies associées aux ions Gd^{3+} dans différents sites. Le signal large correspond aux clusters magnétiques d'ions gadolinium non dissous reliés par des liaisons avec l'oxygène (Gd-O-Gd) [17, 18]. Dans la littérature, l'ion Gd^{3+} peut occuper plusieurs positions dans le verre [19, 20]. Les raies RPE à $g = 2$, $g = 2.8$ et $g = 6$ sont généralement attribuées à des ions Gd^{3+} en position de modificateur de réseau [n.m] (pour network modifier). La raie RPE à $g = 4.6$ est attribuée aux ions Gd^{3+} en position de formateur de réseau [n.f] (pour network former). Le spectre du verre M05g présente les mêmes raies que le spectre du verre M0g avec un raie supplémentaire à $g = 1.91$. Cette raie est donc liée à la présence de MoO_3 dans la composition du verre M05g. Elle est généralement attribuée aux ions Mo^{5+} dilués dans le verre [12, 21, 22].

Afin de savoir si la nature des terres rares et leur teneur influencent la forme de raie du Mo^{5+} , nous avons comparé les spectres RPE d'un verre contenant 2.5 %mol en MoO_3 sans dopage et avec dopage en TR à 0.15 %mol (cf. fig. 5.7, (a)). La comparaison de ces trois spectres montre que la raie s'élargit uniquement lorsque le verre est dopé en Gd_2O_3 . Les ions Eu^{3+} ont un temps de relaxation très court et ne peuvent donc pas influencer la raie du Mo^{5+} par des interactions dipôle-dipôle. Cette tendance est identique pour d'autres teneurs en MoO_3 (cf. fig. 5.7, (b)). Plusieurs hypothèses sont possibles pour expliquer l'élargissement de la raie attribuée aux ions Mo^{5+} dilués dans le verre lorsque la teneur en terres rares paramagnétiques augmente :

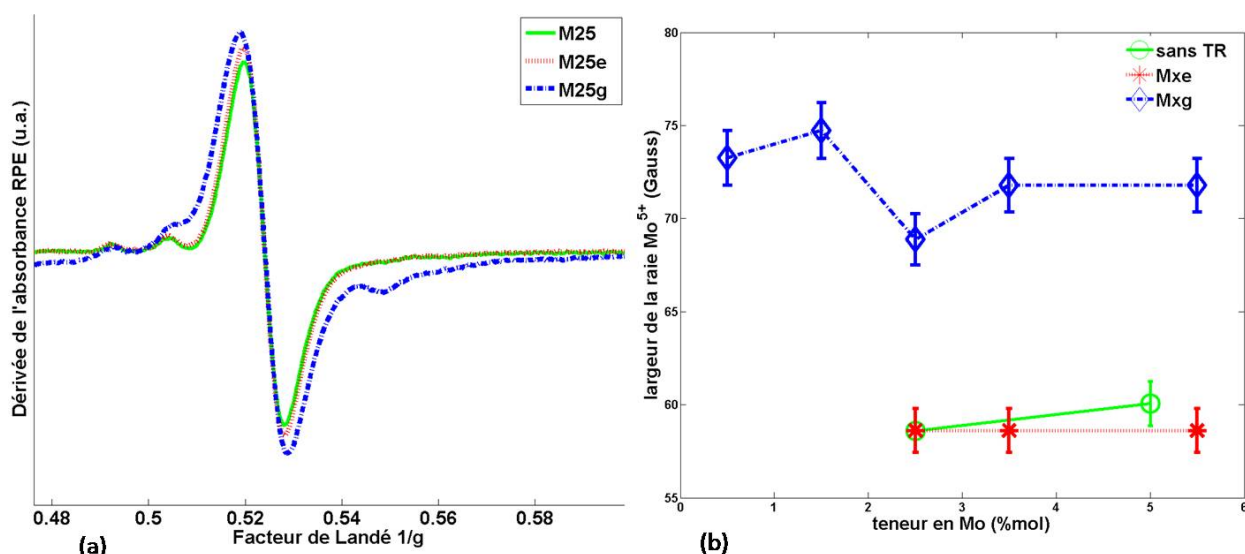


FIGURE 5.7 – (a) Raie RPE attribuée aux ions Mo^{5+} dilués dans le verre dans les échantillons M25g0, M25g et M25e. Le spectre de l'échantillon M25g a été obtenu par différence entre le spectre brut de M25g et celui de M0g pour éliminer la composante à $g = 2$ des ions Gd^{3+} dans le verre résiduel. (b) Largeur de la raie RPE attribuée aux ions Mo^{5+} dilués dans le verre en fonction du dopage en terres rares et de la teneur en MoO_3 .

- Soit cet élargissement est dû à l'interaction dipôle-dipôle entre des ions Mo^{5+} . Cependant, la largeur de la raie à $g = 1.91$ n'augmente pas de façon significative avec la teneur en MoO_3 (cf. fig. 5.7, (b)). Il est donc peu probable que les ions Mo^{5+} aient tendance à s'agglomérer dans le verre même en présence de terres rares. De plus, les largeurs entre les échantillons dopés à l'euporium et ceux non dopés en terres rares sont très similaires et dans ce cas la quantité d'ions Mo^{5+} dans le verre varie peu avec le dopage en Eu_2O_3 .
- Soit les terres rares sont à proximité des ions Mo^{5+} dans le verre et l'élargissement n'apparaît que lorsque la terre rare est paramagnétique, comme lors du dopage en Gd_2O_3 .

La seconde hypothèse semble plus probable aux vues des résultats précédents, ce point sera discuté en fin de chapitre. Notons que pour le verre M25g1, dopé en Gd_2O_3 à 1 %mol, la raie à $g = 1.91$ est très peu intense, très élargie et son analyse est impossible. De plus, il semble que la quantité d'ions Mo^{5+} augmente légèrement en présence de terres rares.

Les spectres RPE des vitrocéramiques de la série Mxg, après la trempe, sont donnés sur la figure 5.8, (a). Ces spectres sont la somme des spectres RPE élémentaires des ions Gd^{3+} dans le verre et dans la powellite décrits précédemment. En effet, on retrouve la signature des ions Gd^{3+} dilués dans le verre, sous forme de clusters magnétiques et incorporés dans la structure de la phase powellite. Ces dernières sont observables à partir de l'ajout 2.5 %mol de MoO_3 dans la série Mxg et la quantité d'ions Gd^{3+} insérés dans la powellite augmente avec la teneur en MoO_3 . Ceci est lié à l'augmentation de la quantité totale de powellite dans les vitrocéramiques comme nous l'avons vu par DRX dans les chapitres 3 et 4. On retrouve également le signal des ions Mo^{5+} dilués

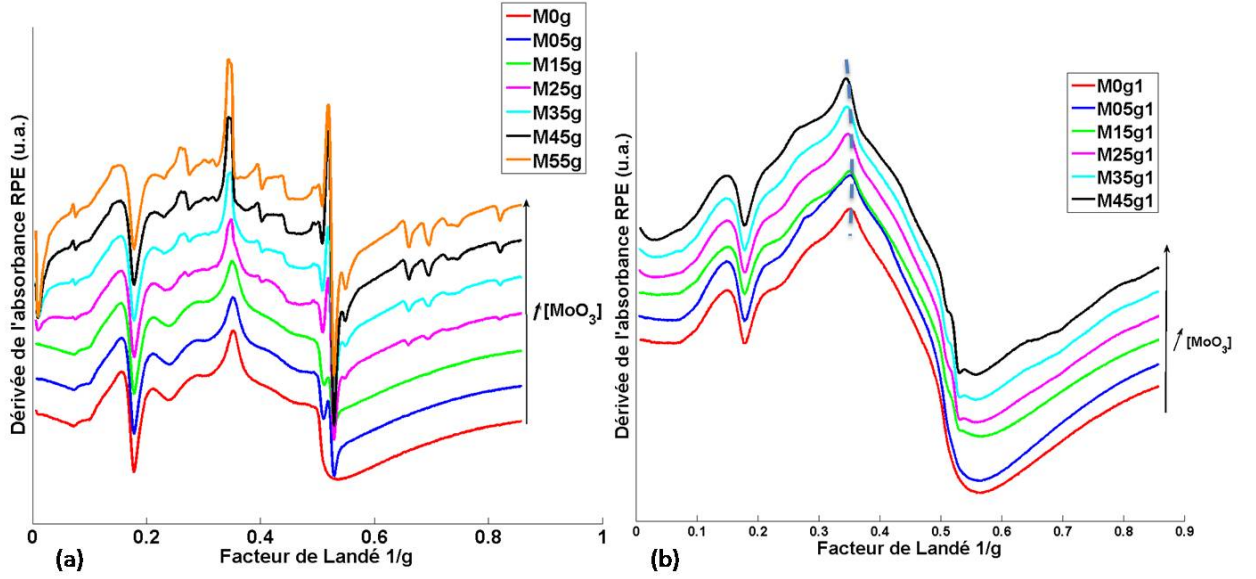


FIGURE 5.8 – Spectres RPE des verres et vitrocéramiques après la trempe. (a) série Mxg, (b) série Mxg1, la ligne pointillée indique la position de la raie à $g = 2.8$.

dans le verre, l'aire de ce dernier augmente de façon non linéaire avec la teneur en MoO_3 .

Plusieurs différences sont observables entre les séries Mxg et Mxg1 (cf. fig. 5.8, (b)). Entre une teneur de 0.15 et 1 %mol en Gd_2O_3 , la composante très large attribuée aux clusters magnétiques augmente fortement (facteur multiplicatif de 7 environ) alors que les composantes liées aux ions Gd^{3+} en position de modificateur de réseau diminuent légèrement. L'ajout de Gd_2O_3 à la composition du verre ne permet donc pas d'augmenter la quantité d'ions Gd^{3+} dilués dans le verre. La solubilité des ions Gd^{3+} dans la matrice vitreuse est donc très faible (inférieure à 0.15 %mol), ce qui est en accord avec la littérature [17, 23].

Les raies attribuées aux ions Gd^{3+} insérés dans la structure powellite sont peu visibles sur les spectres des échantillons de la série Mxg1, alors que la quantité de powellite mesurée par DRX est importante pour les teneurs élevées en MoO_3 . Cependant, il est possible de deviner la présence de certaines de ces raies, comme par exemple dans la région à $g = 2.8$. En effet, dans cette région deux raies se superposent, une raie associée aux ions Gd^{3+} dilués dans le verre et une raie associée aux ions Gd^{3+} dans la powellite. Le décalage du signal à $g = 2.8$ observé avec l'augmentation de la teneur en MoO_3 , est dû à l'augmentation de l'intensité de la raie associée aux ions Gd^{3+} dans la powellite (cf. fig. 5.8, (b)). Le fait que les raies associées aux ions Gd^{3+} dans la powellite soient peu visibles dans les échantillons de la série Mxg1 peut s'expliquer par deux hypothèses. Soit le taux d'insertion des ions Gd^{3+} dans la powellite est plus faible dans la série Mxg1 que dans la série Mxg, soit au contraire l'insertion est plus importante et il y a des interactions dipôle-dipôle entre les ions Gd^{3+} qui rendent les raies RPE trop larges pour être analysables. Ce point sera discuté en fin de chapitre.

De même, dans les échantillons de la série Mxg1, la raie à $g = 1.91$ attribuée aux ions Mo^{5+} est peu intense comparée à celle dans les échantillons de la série Mxg. Il semble aussi que la raie soit plus large. Ceci peut

s'expliquer de deux façons. Soit l'équilibre redox du couple $\text{Mo}^{6+} / \text{Mo}^{5+}$ est différent en présence d'ions Gd^{3+} et l'espèce Mo^{5+} est très peu présente dans les verres résiduels de la série Mxg1. Dans ce cas, les ions Gd^{3+} favoriseraient la présence d'ions Mo^{6+} dans le verre (ou d'un autre état d'oxydation avec un temps de relaxation très court). Soit les ions Gd^{3+} se placent à proximité des ions Mo^{5+} et la raie est élargie par interaction dipôle-dipôle, cet effet a été mis en évidence dans des échantillons peu dopés en terres rares (cf. fig. 5.7). Dans les deux cas, les ions Gd^{3+} interagissent avec les ions Mo^{5+} .

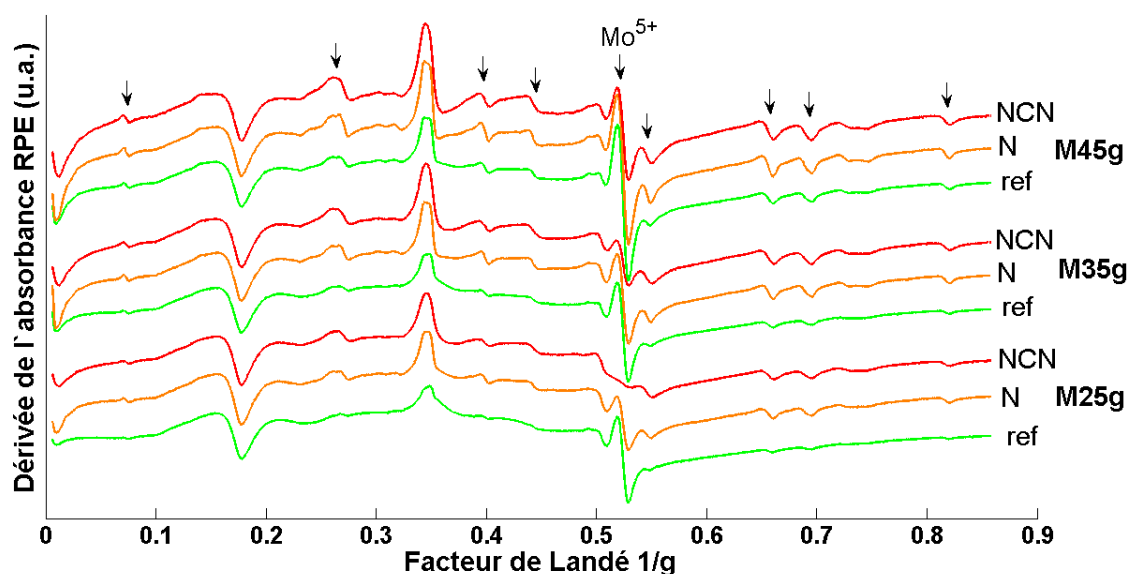


FIGURE 5.9 – Spectres RPE des vitrocéramiques de la série Mxg après la trempe et après les traitements thermiques N et NCN. Les flèches indiquent les principales raies associées aux ions Gd^{3+} dans la phase powellite.

La figure 5.9 illustre l'effet des traitements thermiques N et NCN sur les échantillons de la série Mxg. Les principales évolutions des spectres RPE sont liées aux raies associées aux ions Mo^{5+} dans le verre et aux ions Gd^{3+} insérés dans la powellite. En effet, les recuits sous air entraînent une baisse de la quantité d'ions Mo^{5+} dans le verre, et particulièrement lors du traitement NCN pendant la phase de croissance à 1050°C . Lors des deux traitements thermiques, le signal associé aux ions Gd^{3+} dans la phase powellite augmente de façon significative (cf. fig. 5.9). Les variations de l'intensité des raies associées aux ions Gd^{3+} dans le verre, dilués ou en clusters magnétiques, sont difficiles à évaluer quantitativement. Néanmoins, après les traitements N et NCN, la quantité d'ions Gd^{3+} en position de modificateur de réseau augmente alors que celle des ions en position de formateur ne varie pas. Cela signifie donc que des clusters Gd-O-Gd sont dissouts pendant le traitement, même si l'évolution de la raie large n'est pas quantifiable (une petite variation d'intensité d'une raie large peut avoir une influence importante sur son aire). Les ions Gd^{3+} présents dans les cristaux de powellite apparus pendant le traitement proviennent donc en grande partie des clusters Gd-O-Gd .

Afin de comparer l'environnement des ions Gd^{3+} insérés dans la phase powellite, nous avons analysé la

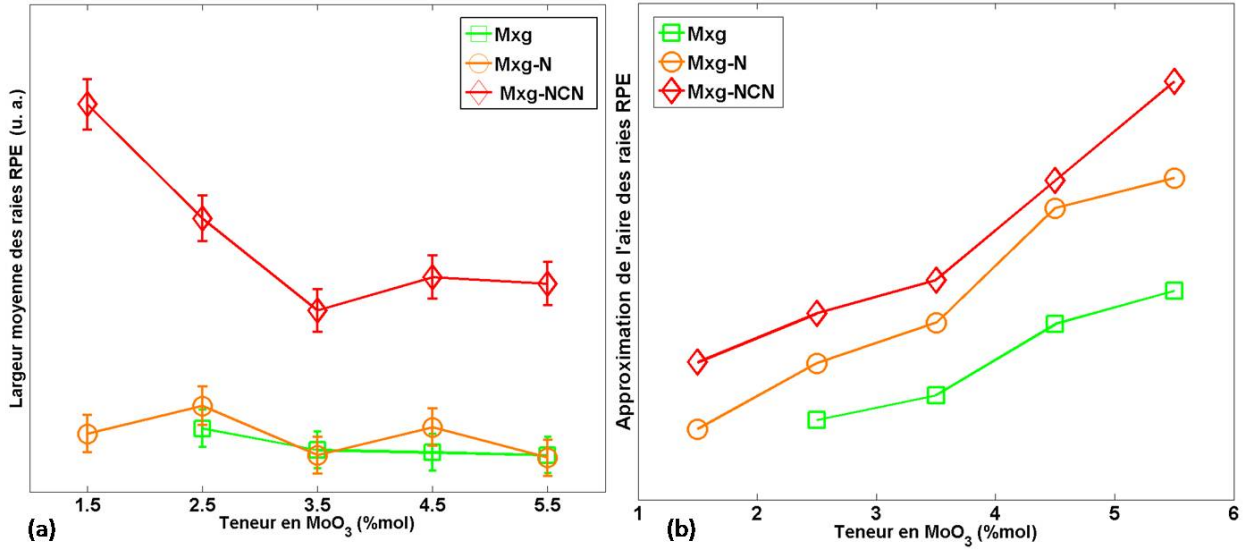


FIGURE 5.10 – Analyses des raies RPE associées aux ions Gd^{3+} dans la structure powellite, à $g = 1.45, 1.52, 1.83, 2.51$ et 13.7 . (a) Largeur moyenne de ces raies, (b) approximation de l'aire des raies par intensité \times largeur².

largeur moyenne de cinq raies isolées attribuées aux ions Gd^{3+} dans la powellite (à $g = 1.45, 1.52, 1.83, 2.51$ et 13.7). Les résultats sont présentés sur la figure 5.10, (a). D'une part, les largeurs de raies sont similaires pour les échantillons après la trempe et après le traitement thermique N. L'environnement des ions Gd^{3+} dans la powellite est donc similaire après la trempe et après le traitement N. D'autre part, les raies associées aux ions Gd^{3+} dans la powellite obtenue par le traitement NCN sont plus larges. Il semble donc que l'environnement des ions Gd^{3+} soit différent dans ces échantillons. Ceci peut également être lié à une quantité plus importante d'ions insérés dans la powellite après le traitement NCN. Cet effet de concentration peut entraîner un élargissement par des interactions dipôle-dipôle entre deux ions Gd^{3+} . Nous avons également comparé les aires cumulées des ces raies RPE en approximant l'aire par la largeur au carré fois l'intensité (quantité proportionnelle à l'aire d'une raie gaussienne). L'évolution de "l'aire" des raies RPE considérées, montre que la quantité totale d'ions Gd^{3+} , insérés dans la structure powellite, augmente avec la teneur initiale en MoO_3 et avec le traitement thermique. Il semblerait que cette quantité soit plus importante après le traitement NCN qu'après le traitement N. Nous ne pouvons pas déduire de ces analyses l'évolution du t.i. Gd^{3+} puisque nous ne connaissons pas la quantité exacte de cristaux de powellite.

Remarque : Cette analyse est complexe pour de nombreuses raisons. En effet, le nombre de raies exploitables est faible et leur forme (gaussienne, lorentzienne ...) n'est pas connue. Ces résultats ne sont donc pas sans failles, ils seront donc utilisés à titre qualitatif. Les tendances qui ressortent de cette analyse sont dans tous les cas visibles sur les spectres RPE.

Pour les échantillons de la série Mxg1, les évolutions des spectres RPE avec les traitements thermiques sont faibles (cf. fig. 5.11). On devine à peine les raies associées aux ions Gd^{3+} insérés dans la phase powellite

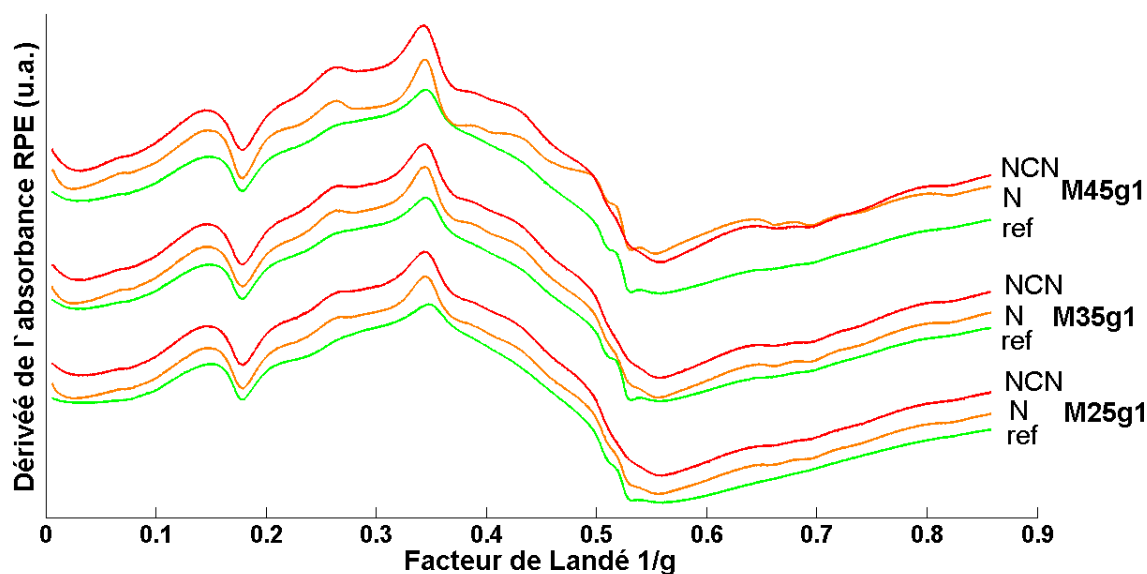


FIGURE 5.11 – Spectres RPE des vitrocéramiques de la série Mxg1 après la trempe et après les traitements thermiques N et NCN.

même pour des teneurs importantes en MoO_3 et après les traitements thermiques. De même, que pour les échantillons de la série Mxg, la raie associée aux ions Mo^{5+} décroît lors des traitements thermiques et plus particulièrement lors du traitement NCN. Notons que pour l'échantillon M45g1-N, la large contribution due aux clusters d'ions gadolinium diminue fortement par rapport à la contribution dans le spectre de l'échantillon M45g1. Cette évolution est liée à la cristallisation de la phase apatite $\text{Gd}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ comme mis en évidence par DRX dans le chapitre précédent.

Nous sommes donc en mesure d'identifier les raies des spectres RPE des vitrocéramiques des séries Mxg et Mxg1. Lorsque la concentration en molybdène et donc en powellite augmente, de nouvelles raies correspondant aux ions Gd^{3+} dans la powellite apparaissent. La comparaison entre les spectres de verres avec et sans molybdène permet d'attribuer la raie à $g = 1.91$ au molybdène, et plus particulièrement aux ions Mo^{5+} , dissous dans le verre. De plus, il semblerait que les ions Mo^{5+} soient à proximité des terres rares dans le verre.

5.2.B Analyse par spectroscopie Raman

Dans ce chapitre, les spectres Raman sont utilisés pour analyser l'ordre de la phase powellite (étude de la largeur à mi-hauteur des raies) et l'évolution relative des pics A et B qui pourraient donner des indications sur l'insertion des terres rares dans la structure powellite.

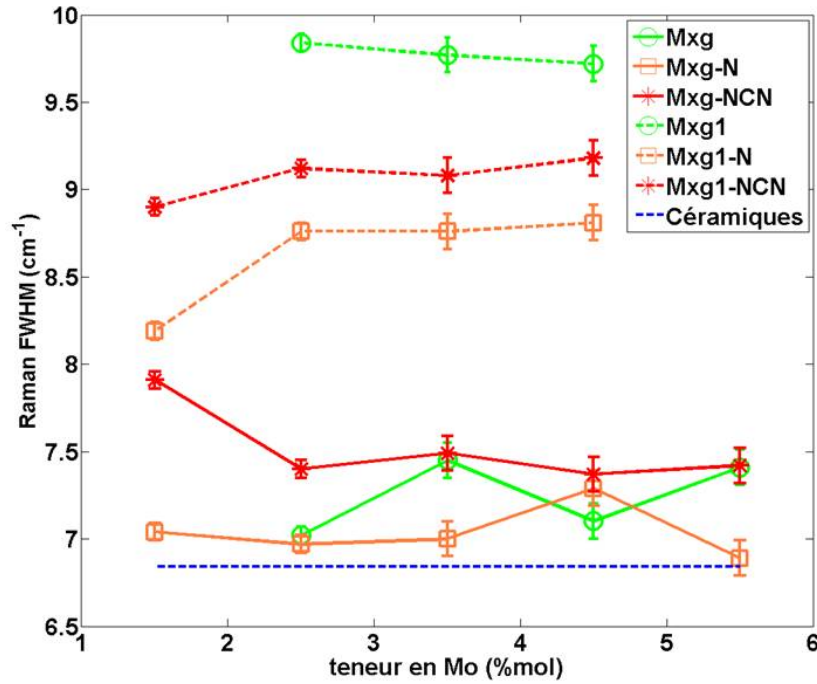


FIGURE 5.12 – FWHM du pic A dans les vitrocéramiques des séries Mxg et Mxg1. La FWHM moyenne des céramiques de référence est également donnée.

5.2.B.1 Évolution de la largeur du pic principal de la powellite (pic A)

La figure 5.12 représente la largeur à mi-hauteur du pic A pour les vitrocéramiques des séries Mxg et Mxg1, après coulée sur plaque et traitements thermiques N et NCN. La largeur à mi-hauteur a été obtenue en considérant une fonction pseudo-Voigt. Notons que l'influence du pic B n'a pas été prise en compte du fait de sa très faible intensité relative et de sa proximité avec le pic A. Pour toutes les vitrocéramiques, les largeurs à mi-hauteur sont supérieures à celles calculées pour les céramiques de référence. Une première différence est observée en fonction de la teneur en Gd_2O_3 . La FWHM du pic A pour les échantillons de la série Mxg1 est en moyenne supérieure de 26% à celle pour les échantillons de la série Mxg. Cet élargissement pourrait être dû à plusieurs causes comme des mécanismes de nucléation/croissance très différents en fonction de la teneur en Gd_2O_3 ou un t.i._{Gd³⁺} plus important. Ce point sera discuté en fin de chapitre.

Deuxièmement, la FWHM du pic A évolue en fonction du traitement thermique et de façons différentes pour les deux séries. Pour la série Mxg, les variations de largeur sont faibles. Il n'y a pas de tendance particulière lors du traitement N et une légère augmentation (6% environ) de la largeur moyenne lors du traitement NCN. Il semble donc que les cristaux formés lors de la trempe et lors du traitement de nucléation soient équivalents en termes de désordre ou du t.i._{Gd³⁺}. La légère augmentation du désordre de la phase powellite cristallisée dans la série Mxg-NCN pourrait, en particulier, être liée à la phase de croissance à 1050 °C.

Pour la série Mxg1, les variations sont plus importantes. La largeur du pic A chute de façon significative

après le traitement N. Les mécanismes de nucléation de la phase powellite pendant la trempe et pendant le traitement thermique sont donc très différents dans ce cas. Notamment, la nucléation pendant la trempe pourrait avoir lieu préférentiellement dans des environnements riches en ions Gd^{3+} , alors que la nucléation lors des traitements thermiques apparaîtrait dans des environnements appauvris en ions Gd^{3+} . Les contraintes sur la phase powellite pourraient également expliquer ces évolutions. Les cristaux formés lors de la trempe seraient plus désordonnés que ceux formés par traitement thermique. La largeur du pic A diminue également lors du traitement NCN mais reste supérieure à celle des échantillons obtenus par le traitement N, comme pour les échantillons de la série Mxg.

Les différences d'évolution de la largeur du pic A en fonction du traitement thermique semblent principalement liées à la teneur en Gd_2O_3 . En effet, les morphologies des cristaux et les compositions des verres résiduels sont très similaires pour la majorité des échantillons des série Mxg et Mxg1 pour une teneur en MoO_3 donnée (cf. chap. 3 et 4). Ceci laisse donc penser que l'évolution du désordre structural des cristaux de powellite est plutôt liée au t.i. $_{Gd^{3+}}$ qu'aux contraintes mécaniques imposées par la matrice vitreuse.

Nom	MoO ₃	CaO	Gd ₂ O ₃	Na ₂ O	total	composition
M15g-NCN (%mass)	71.26	26.13	1.37	0.21	98.97	Ca _{0.941} Gd _{0.015} Na _{0.014} MoO ₄
M15g-NCN (% mol)	51.13	48.12	0.39	0.36	100	
M25g-NCN (%mass)	72.22	26.65	1.25	0.27	100.39	Ca _{0.947} Gd _{0.014} Na _{0.017} MoO ₄
M25g-NCN (%mol)	50.95	48.25	0.35	0.45	100	
M15g1-NCN (%mass)	70.60	24.59	3.89	0.75	99.83	Ca _{0.894} Gd _{0.044} Na _{0.050} MoO ₄
M15g1-NCN (%mol)	51.53	46.07	1.13	1.27	100	
M25g1-NCN (%mass)	70.80	24.66	3.90	0.62	99.8	Ca _{0.894} Gd _{0.044} Na _{0.041} MoO ₄
M25g1-NCN (%mol)	51.64	46.17	1.13	1.06	100	
M35g1-NCN (%mass)	71.64	24.68	3.75	0.58	100.65	Ca _{0.884} Gd _{0.042} Na _{0.038} MoO ₄
M35g1-NCN (%mol)	51.98	45.96	1.08	0.98	100	

Tableau 5.3 – Compositions (en %mass mesuré) et en %mol (calculé après normalisation à 100 du total) obtenues par microsonde électronique en mode focalisé, moyenne sur 3 à 5 points.

Afin de vérifier que le t.i. $_{Gd^{3+}}$ est plus important dans les cristaux de powellite de la série Mxg1 que dans ceux de la série Mxg, certains échantillons ont été analysés par microsonde électronique. Seuls quelques échantillons obtenus par le traitement NCN qui contiennent des cristaux de taille suffisante pour l'analyse ont été étudiés. Le nombre de cristaux analysables est faible compte tenu de leur petite taille, inférieure à 5 μm de diamètre. Les compositions des cristaux sont déduites de mesures sur 3 à 5 cristaux en mode focalisé et sont données dans le tableau 5.3. Il semble d'après ces résultats que le taux d'insertion total dans la powellite soit de 5 % pour les échantillons de la série Mxg-NCN et de 10 % pour la série Mxg1-NCN. Le rapport du t.i. $_{Gd^{3+}}$ et t.i. $_{Na^{+}}$ est d'environ 1 pour les deux séries, ce qui laisse penser que le type de substitution majoritaire est $2 Ca^{2+} \leftrightarrow Gd^{3+} + Na^{+}$. Comme pour les analyses des céramiques pures, la somme totale des éléments sur le site du calcium est toujours inférieure à 1, mais l'écart est moins important que pour les analyses sur les céramiques de référence. Ces résultats montrent donc que pour les plus gros cristaux de powellite, le taux de substitution

est plus important dans les échantillons dopés à 1 %mol en Gd_2O_3 .

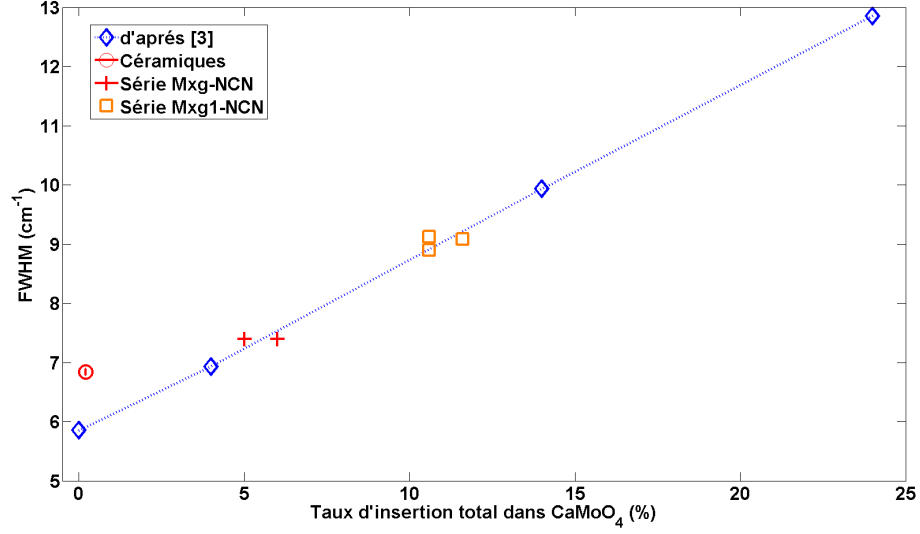


FIGURE 5.13 – Largeur à mi-hauteur du pic A en fonction du taux d'insertion total dans CaMoO_4 sur le site du calcium mesuré par microsonde électronique. Les losanges sont les valeurs reportées dans [3] pour des céramiques (les valeurs des taux de substitution sont théoriques). La barre d'erreur est inférieure à la taille des symboles, la ligne sert uniquement de guide.

La figure 5.13 représente la FWHM du pic A en fonction du taux d'insertion total dans CaMoO_4 mesuré par microsonde électronique. La relation entre la FWHM du pic A des cristaux de powellite formés lors des traitements NCN dans les séries Mxg et Mxg1 et le t.i. $_{\text{Gd}^{3+}}$ est très similaire à celle reportée dans la référence [3].

5.2.B.2 Évolution du pic B avec les teneurs en $[\text{MoO}_3]$ et $[\text{Gd}_2\text{O}_3]$.

Le pic B est présent dans tous les échantillons des séries Mxg et Mxg1 et particulièrement pour les teneurs importantes en MoO_3 . Il semble que le pic autour de $907\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ soit composé de plusieurs raies, dont l'intensité relative et donc la position varient en fonction de la teneur en MoO_3 et du traitement thermique. Deux contributions liées aux vibrations des tétraèdres MoO_4^{2-} dilués dans le verre et dans la structure powellite dans un environnement inconnu pourraient former le pic B. Avec l'augmentation de la teneur en MoO_3 , la bande dans la région $907\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ devient de plus en plus fine et se décale vers les basses fréquences. Ce décalage est vraisemblablement lié à la diminution très importante de la composante liée au molybdène dilué dans le verre (raie large à 917 cm^{-1} environ) avec l'augmentation de la teneur en MoO_3 .

La figure 5.15 présente les spectres Raman dans la région $830\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ des vitrocéramiques des deux séries obtenues par les traitements thermiques N et NCN. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la FWHM du pic A dans les échantillons de la série Mxg1 est toujours supérieure à celle des échantillons de la série Mxg. La seconde différence entre les deux séries est la valeur de l'intensité $I_{B/A}$. Toutefois, le calcul de $I_{B/A}$ par ajustement n'a pas été possible du fait de la faible intensité du pic B, et de sa proximité avec le pic A.

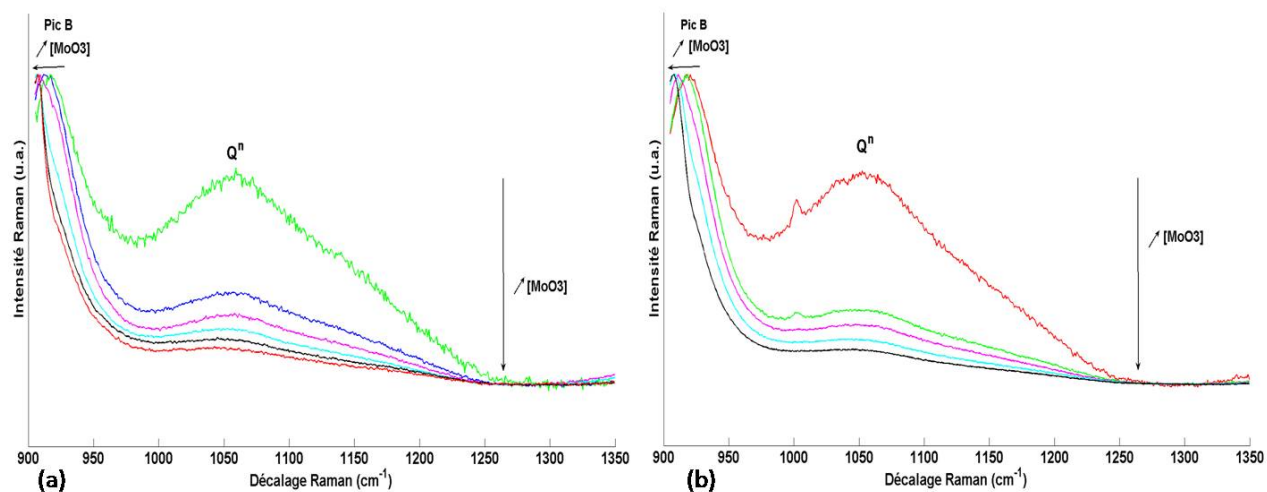


FIGURE 5.14 – Spectres Raman normalisés de vitrocéramiques après trempe dans la région 900-1300 cm^{-1} . (a) Série Mxg, (b) série Mxg1. Les spectres sont normalisés à la raie à 907 cm^{-1} (pic B).

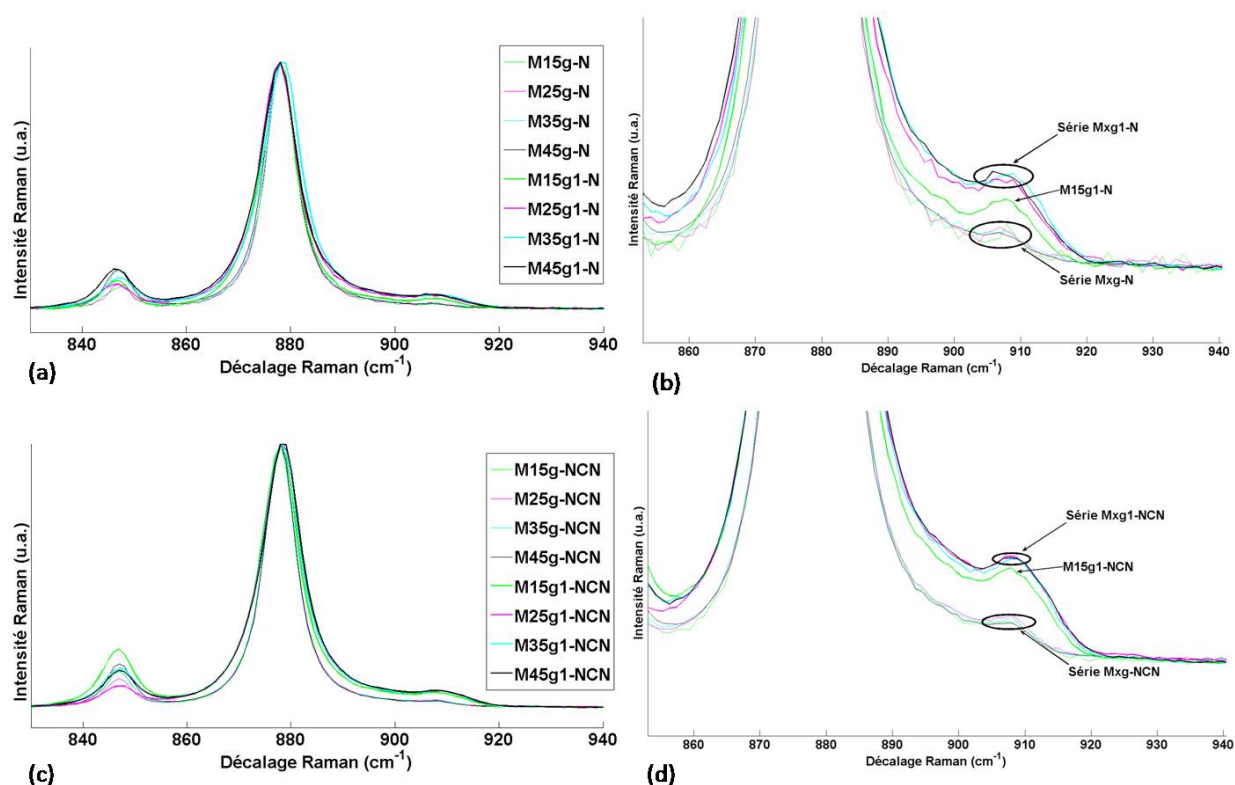


FIGURE 5.15 – Effet de la teneur en Gd_2O_3 sur les spectres Raman dans la région 830-940 cm^{-1} . Tous les spectres sont normalisés au pic A de la powellite. (a) Vitrocéramiques obtenues par le traitement N, (b) zoom de (a). (c) Vitrocéramiques obtenues par le traitement NCN, (d) zoom de (c). Les traits fins sont les spectres des échantillons de la série Mxg, les plus épais sont les spectres des échantillons de la série Mxg1.

Cependant, nous pouvons déduire des figures 5.15 (b) et (d) que la valeur de $I_{B/A}$ est toujours supérieure pour les échantillons de la série Mxg1 par rapport à ceux de la série Mxg. Pour l'échantillon M15g1-N, la FWHM du pic A est plus faible que pour les autres échantillons de la série Mxg1-N. Ceci est vraisemblablement lié au fait que les mécanismes de nucléation-croissance dans cet échantillon sont différents, puisque la morphologie des cristaux de powellite n'est pas semblable à celle dans les autres échantillons de la série (cf. p. 126). De plus, la valeur de $I_{B/A}$ ne varie pas avec la teneur en MoO_3 (entre 1.5 et 4.5 %mol) alors qu'elle varie de façon significative avec la teneur en Gd_2O_3 . Ceci laisse donc penser que le pic B n'est pas associé à une phase secondaire mais plutôt à l'insertion d'ions Gd^{3+} dans la phase powellite. L'intensité relative semble être très légèrement supérieure pour le traitement NCN que pour le traitement N, mais ce n'est pas significatif.

Si le pic B est associé à l'insertion des terres rares et d'ions Na^+ dans la structure powellite, il semble que le taux d'insertion de ces éléments dans la powellite formée dans les échantillons de la série Mxg1 soit supérieur à celui de la série Mxg.

5.3 Effet de la nature des terres rares et de la complexification de la matrice vitreuse

Afin d'étudier l'effet de la nature des terres rares, nous avons analysé la série 2L de la même façon que dans la partie 5.2. Cette série nous permet d'étudier l'effet du codopage Gd/Nd (échantillon M352L) et également l'effet de la complexification de la composition du verre parent (échantillon SM2L) sur le $t.i._{TR}$ dans la phase powellite.

Les spectres RPE des vitrocéramiques de la série 2L sont donnés sur la figure 5.16. Les spectres ont été enregistrés à deux températures (à l'ambiante et à l'hélium liquide 4 K) afin d'identifier les raies RPE associées aux ions Nd^{3+} . En effet, les raies RPE associées aux ions Nd^{3+} ne sont pas observables à température ambiante à cause de l'influence du temps de relaxation spin-réseau sur la saturation du signal RPE.

Sur la figure 5.16, (a), les spectres des échantillons des séries M35g et M352L sont superposés. Premièrement, la comparaison des spectres montre que la présence de 0.85 %mol d'oxyde de néodyme entraîne une diminution importante de l'intensité des raies attribuées aux ions Gd^{3+} dans la structure powellite. En effet, seule une raie attribuée aux ions Gd^{3+} dans la phase powellite (à $g = 13.7$, raie entourée sur les spectres) est visible sur les spectres RPE de la série M352L parmi celles indiquées par des flèches sur la figure 5.16, (a). Le fait que les autres raies, associées aux ions Gd^{3+} dans la phase powellite, soient peu observables peut s'expliquer de deux façons. Soit les ions Gd^{3+} se sont insérés préférentiellement sur ces sites, et les raies RPE associées sont très élargies. La quantité d'ions Gd^{3+} en clusters et dilués dans le verre devrait donc diminuer de façon significative, ce qui n'est pas le cas. Soit ce sont les ions Nd^{3+} qui se sont insérés préférentiellement sur ces sites au dépend des ions Gd^{3+} . De plus, cela confirme que les ions Gd^{3+} s'insèrent dans la powellite avec différents

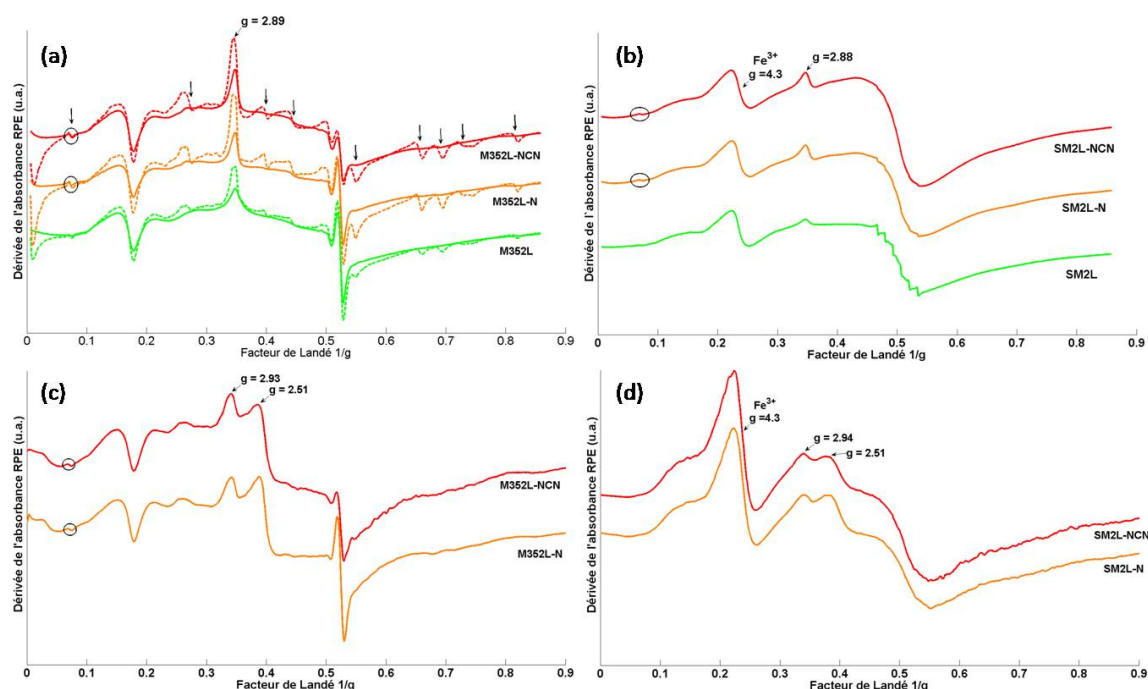


FIGURE 5.16 – Spectres RPE des vitrocéramiques obtenues par traitement thermique N et NCN. (a) Série M352L et M35g (spectres en pointillés) à $T = 293$ K, (b) série SM2L à $T = 293$ K, (c) série M352L à $T = 4$ K, (d) série SM2L à $T = 4$ K. Les flèches indiquent les principales raies associées aux ions Gd^{3+} dans la phase powellite, celle entourée est la raie privilégiée dans les échantillons codopés Nd/Gd.

environnements bien distincts. Deuxièmement, l'aire des raies associées aux ions Gd^{3+} dilués dans le verre ($g = 6$ et 4.6) diminue d'environ 30% dans l'échantillon M352L par rapport aux échantillons M35g1 et M35g2. Si l'on suppose que la structure des verres M35g1 et M352L sont similaires, la présence d'ions Nd^{3+} diminue la quantité d'ions Gd^{3+} dilués dans le verre (par rapport à l'échantillon M35g).

La comparaison des spectres des figures 5.16 (a) et (c) permet d'attribuer la raie à $g = 2.51$ et le déplacement de la raie autour de $g = 2.89$ à la présence des ions Nd^{3+} . P. Loiseau a étudié des phases zirconolites contenant des ions Nd^{3+} [24]. La comparaison des spectres RPE de céramiques et de vitrocéramiques lui a permis d'attribuer la contribution à $g = 2.51$ aux ions Nd^{3+} dans un environnement cristallisé alors que la contribution autour de $g = 2.89$ est associée aux ions Nd^{3+} dans la matrice vitreuse. Par analogie à ces travaux, la raie RPE à $g = 2.51$ pourrait être associée aux ions Nd^{3+} dans une phase cristallisée. Les échantillons de la série 2L traités thermiquement contiennent la phase powellite (qui peut incorporer des ions Nd^{3+}) et la phase apatite de type $Nd_8Ca_2(SiO_4)_6O_2$ et $Gd_8Ca_2(SiO_4)_6O_2$. La raie à $g = 2.51$ peut être composée des contributions des ions Nd^{3+} dans chacune des phases cristallisées. Les spectres RPE à 4K (cf. fig. 5.16, (c)) des vitrocéramiques après les deux traitements thermiques montrent que la contribution relative des ions Nd^{3+} dans un environnement cristallisé semble plus importante pour le traitement N que pour le traitement NCN. Cependant, il est impossible de savoir si cette tendance est liée à la proportion relative des phases powellite et apatite ou au taux d'insertion

dans la phase powellite. La raie autour de $g = 2.89$ peut être attribuée à la somme des contributions des ions Gd^{3+} dans le verre, dans la powellite et des ions Nd^{3+} dans le verre, son analyse est donc très complexe.

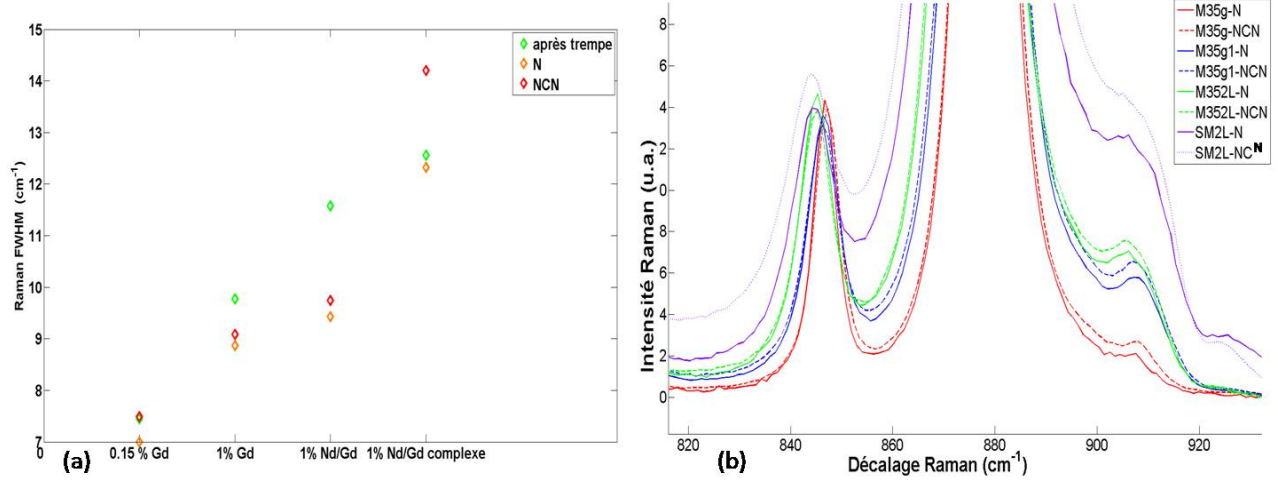


FIGURE 5.17 – (a) FWHM du pic A dans les vitrocéramiques contenant 3.5 %mol en MoO_3 des séries Mxg, Mxg1 et 2L. (b) Spectres Raman dans la région 820-930 cm^{-1} , normalisés au pic A, de vitrocéramiques contenant 3.5 %mol en MoO_3 des séries Mxg, Mxg1 et 2L.

Les figures 5.17 (a) et (b) permettent de comparer l'intensité relative $I_{B/A}$ et la FWHM du pic A pour les échantillons M35g, M35g1, M352L et SM2L contenant 3.5 %mol en MoO_3 et traités thermiquement. L'intensité relative $I_{B/A}$ est plus grande pour les échantillons de la série SM2L que pour ceux de la série M352L et Mxg1 qui elle-même est supérieure à celle pour les échantillons de la série Mxg. Notons également que pour une composition donnée, l'intensité relative $I_{B/A}$ est toujours supérieure après le traitement NCN par rapport au traitement N. On observe enfin que la FWHM du pic A augmente avec la teneur en terres rares (cf. fig. 5.17, (a)). Cependant, cette augmentation dépend de la nature de la terre rare puisque la FWHM des échantillons dopés à 1 %mol en Gd_2O_3 est inférieure à celle des échantillons dopés avec 0.15 %mol en Gd_2O_3 et 0.85 %mol en Nd_2O_3 . Il semblerait que les ions Nd^{3+} , dont le rayon ionique en coordinance 8 est proche des ions Ca^{2+} ($r_{Nd} = 1.109 \text{ \AA}$ et $r_{Ca} = 1.12 \text{ \AA}$), s'insèrent plus facilement que les ions Gd^{3+} ($r_{Nd} = 1.053 \text{ \AA}$) [25]. La FWHM dépend également beaucoup de la composition du verre parent. En effet, la FWHM du pic A est bien plus importante dans la série complexe SM2L que dans la série M352L. Cette différence pourrait être expliquée par les différences importantes de microstructure observées dans le chapitre précédent (cf. p. 140). Enfin, un pic non attribué est visible vers 925 cm^{-1} sur les spectres Raman des échantillons de la série SM2L.

Remarque : Il n'est pas exclu que les pics de la phase apatite contribuent à la largeur du pic A. Par exemple, le pic Raman principal de la phase $Nd_8Ca_2(SiO_4)_6O_2$ apparaît à 865 cm^{-1} [8]. Cependant, l'ajustement du pic A par une fonction pseudo-Voigt ne montre pas la présence d'un autre pic.

Les plus gros cristaux de powellite présents dans l'échantillon SM2L-NC ont été analysés par microsonde

Nom	MoO ₃	CaO	Gd ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Na ₂ O	total	composition
SM2L-NC (%mass)	69.08	20.26	1.02	9.02	1.064	101.02	
SM2L-NC (%mol)	53.49	40.26	0.31	2.99	2.95	100	Ca _{0.753} Gd _{0.012} Nd _{0.112} Na _{0.110} MoO ₄

Tableau 5.4 – Composition (en %mass mesuré) et en %mol (calculée après normalisation à 100 du total) obtenue par microsonde électronique en mode focalisé, moyenne sur 8 points.

électronique et leur composition est donnée dans le tableau 5.4. Le taux de substitution sur le site du calcium atteint 25 %. Cette valeur est très similaire à celle obtenue dans les travaux de C. Mendoza pour une vitrocéramique de composition proche codopée en terres rares (Eu,La,Nd et Pr) et contenant 1.2 %mol en MoO₃ [3].

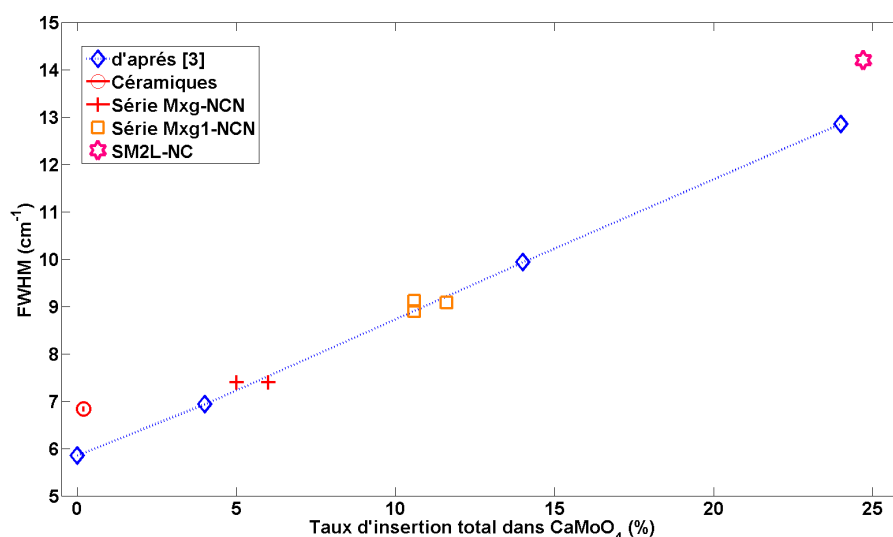


FIGURE 5.18 – Largeur à mi-hauteur du pic A en fonction du taux d'insertion par microsonde sur le site Ca de CaMoO₄ mesuré par microsonde électronique. Les losanges sont les valeurs reportées dans la référence [3] pour des céramiques (les valeurs des taux de substitution sont théoriques). Le rond correspond à la valeur moyenne mesurée sur les spectres Raman des céramiques C, CGd, CGdNa et CEuNa synthétisées lors de ce travail. La barre d'erreur est inférieure à la taille des symboles et le trait sert uniquement de guide.

La figure 5.18 résume l'évolution de la FWHM du pic A en fonction du taux de substitution sur le site du calcium dans la powellite mesuré par microsonde électronique. Comme pour les céramiques de référence, les valeurs mesurées pour l'échantillon SM2L sont légèrement supérieures à celles données dans [3] mais restent comparables.

L'étude de la série 2L a permis de comprendre l'effet du codopage et de la composition du verre sur l'insertion des terres rares dans la phase powellite. D'après les résultats de ce travail, il semblerait que les ions néodyme s'insèrent plus facilement dans la structure powellite. Nous avons également montré que la complexification du verre parent facilite l'incorporation des ions terre rare dans la structure powellite et permet d'obtenir des taux

d'insertion sur le site du calcium de l'ordre de 25 %.

5.4 Discussion du chapitre 5

Dans ce chapitre, nous avons principalement étudié l'insertion d'ions Gd^{3+} dans la phase CaMoO_4 par RPE et Raman. En effet, ces méthodes spectroscopiques sont faciles à mettre en place et donnent des indications sur les valeurs moyennes de certains paramètres physiques comme le désordre à moyenne distance (Raman) ou la quantité d'espèces paramagnétiques insérées dans la powellite (RPE). Les mesures d'analyses chimiques quantitatives, comme par microsonde électronique, sont difficiles à utiliser dans notre cas du fait de la distribution et de la taille des cristaux dans les vitrocéramiques. C'est pourquoi, il est très intéressant de relier des paramètres globaux mesurables par les méthodes spectroscopiques au taux d'insertion dans la phase powellite. Les mesures par spectroscopie Raman donnent accès à l'ordre local moyen de la phase vitreuse et des phases cristallines. Les mesures par spectroscopie RPE donnent accès à l'environnement moyen des terres rares paramagnétiques dans les phases vitreuse et cristalline.

Dans la partie 5.3, nous avons montré que la FWHM du pic A de la powellite dépend du taux d'insertion mais également des contraintes mécaniques. Le désordre dans la powellite mesuré par spectroscopie Raman, peut donc être vu comme la somme d'un "désordre chimique", lié aux insertions dans la powellite et d'un "désordre physique", lié aux contraintes mécaniques imposées par les méthodes de synthèse ou par la matrice vitreuse. Pour analyser l'élargissement Raman lié au "désordre chimique" il faut comparer des échantillons dans lesquels la phase powellite connaît les mêmes contraintes mécaniques. La comparaison de la FWHM des céramiques synthétisées dans ce travail avec celle synthétisées par C. Mendoza [3], montre que la pression de pastillage influence la FWHM de façon significative. D'autre part, nous avons montré que la FWHM du pic A dans les vitrocéramiques obtenues par le traitement NCN augmente avec le taux d'insertion dans la phase powellite mesuré par microsonde électronique (cf. fig. 5.13 p. 165). Pour les échantillons des séries Mxg et Mxg1, les analyses par MEB et DRX montrent que leurs microstructures en termes de taille, de distribution de cristaux et donc de contraintes sont similaires dans les échantillons à teneur en MoO_3 identique. Il semble donc que l'augmentation de la FWHM entre les échantillons de la série Mxg et Mxg1 est essentiellement liée au taux d'insertion sur les sites octaédriques de la structure powellite.

Cette interprétation, permet également de supposer que les raies RPE, associées aux ions Gd^{3+} insérés dans la powellite, dans les échantillons de la série Mxg1, sont très élargies. En effet, la quantité d'ions Gd^{3+} insérés dans la powellite mesurée par microsonde électronique est plus importante pour la série Mxg1-NCN que pour la série Mxg-NCN. Cet élargissement très important, pourrait être lié à une insertion hétérogène dans la powellite.

L'évolution de la FWHM du pic A en fonction des traitements thermiques (cf. fig. 5.12 p. 163) semble montrer que l'insertion des ions Gd^{3+} dans la phase powellite est liée aux mécanismes de nucléation croissance.

Il semble que le désordre soit plus important dans les échantillons obtenus par le traitement NCN que par le traitement N. De plus, les raies RPE liées aux ions Gd^{3+} sont plus larges dans les échantillons obtenus par le traitement NCN que par le traitement N. Ces deux observations sont compatibles et suggèrent que l'insertion des ions Gd^{3+} est favorisée par la phase de croissance à 1050°C . De plus, l'insertion des ions Gd^{3+} pourrait être moins homogène dans les échantillons obtenus par le traitement NCN.

Dans ce travail, nous avons mis en évidence la présence d'un pic Raman à 907 cm^{-1} (pic B), d'une largeur de 10 cm^{-1} environ, lorsque des ions terres rares et des ions Na^+ sont présents dans la phase powellite. Ce pic est observé à la fois sur les spectres de la céramique CGdNa et des vitrocéramiques contenant des terres rares. La position de ce pic ne correspond ni à la phase Na_2MoO_4 ni à la phase $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$. L'intensité relative $I_{B/A}$ varie uniquement avec la teneur en terres rares des verres parents et plus précisément avec le taux d'insertion total dans la powellite. Il est donc peu probable qu'il s'agisse d'une autre phase que la powellite.

Le pic B ne peut pas être lié à des modes de vibrations des tétraèdres MoO_4^{2-} dans une phase de type $\text{Ca}_{1-2x}\text{Gd}_x\text{Na}_x\text{MoO}_4$ non distordue car sa position se situerait entre 878 et 897 cm^{-1} (cf. tab. 5.2 p. 155). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 (cf. § 1.2.C.2 p.35), le dédoublement du pic Raman ν_1 de la structure scheelite est lié à une insertion non aléatoire d'ions sur les sites octaédriques normalement occupés par les ions Ca^{2+} dans la structure powellite. Si l'on suppose que le pic B est un dédoublement du pic A, en présence d'ions compensateurs de charge, les ions terre rare s'insèrent en quantités plus importantes (d'après la RPE) mais de façon non aléatoire (d'après la spectroscopie Raman). L'hypothèse d'une insertion non aléatoire des ions Na^+ et Gd^{3+} dans la structure powellite permet également d'expliquer l'absence de nouveaux sites RPE par rapport à une powellite non compensée. Dans ce cas, la compensation de charge ne se fait pas localement mais à plus grande distance. D'autre part, il semble qu'en l'absence de compensateurs de charge (céramique C dans ce travail et céramiques étudiées par C. Mendoza [3]), l'insertion de la terre rare se fait de manière aléatoire et n'entraîne pas le dédoublement du pic A. Ce pic pourrait également être attribué à un mode de vibration de tétraèdres MoO_4^{2-} dans un environnement très distordu. La distorsion de l'environnement des tétraèdres de molybdène peut être liée à de nombreuses causes. Il se pourrait que l'insertion des ions Gd^{3+} et Na^+ se fasse de façon très hétérogène dans les cristaux de powellite, à la périphérie ou dans le cœur des cristaux pour les vitrocéramiques et aux joints de grains pour les céramiques. Il se pourrait également que les ions Na^+ ne se substituent pas aux atomes de calcium mais se mettent en position interstitielle dans la structure powellite. L'hypothèse la plus probable, d'après toutes les techniques d'analyse employées dans ce travail, est la suivante : le pic Raman observé autour de 907 cm^{-1} est un dédoublement du pic à 878 cm^{-1} de la powellite et est lié à une insertion non aléatoire des cations terre rare et sodium dans la structure powellite.

Enfin, les mesures par RPE semblent montrer que les ions Mo^{5+} dilués dans le verre sont à proximité des ions terres rares. Une hypothèse identique a déjà été avancée dans la littérature [8, 12], concernant des ions Nd^{3+} dans une matrice aluminoborosilicaté contenant du MoO_3 . En effet, l'étude de la raie associée aux ions Mo^{5+}

dilués dans le verre montre que dans les échantillons contenant une terre rare paramagnétique (Gd^{3+}), cette raie est bien plus large (≈ 72 G) que dans les échantillons ne contenant pas de terres rares paramagnétiques (≈ 58 G). De plus, lorsque l'on augmente la teneur en terres rares la raie associée aux ions Mo^{5+} dilués dans le verre est très large et peu visible. La proximité des ions Gd^{3+} avec les ions Mo^{5+} laisse penser que le même phénomène a lieu avec d'autres terres rares et avec les ions Mo^{6+} . Cette proximité serait cohérente avec la mise en évidence d'une séparation de phase dans les verres riches en terres rares avec un sous réseau riche en éléments Mo, TR et Ca (cf. chap. 4).

Conclusions du chapitre 5

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent principalement l'étude de l'insertion de terres rares dans la structure powellite par des méthodes spectroscopiques. Nous avons montré que les terres rares s'insèrent dans la phase powellite et que leur taux d'insertion dépend de plusieurs paramètres. Plus la teneur initiale en terres rare est grande, plus le taux d'insertion en terres rares dans la phase powellite est important. La nature de la terre rare influence également le taux d'insertion. En effet, les ions Nd^{3+} s'insèrent plus facilement que les ions Gd^{3+} . La composition du verre parent joue également un rôle important sur l'insertion dans la phase powellite. Voici les résultats importants de ce chapitre :

- La présence de compensateurs de charge, comme les ions Na^+ , favorisent l'insertion des ions Gd^{3+} dans la structure powellite. La technique de RPE est bien adaptée pour l'analyse de l'insertion de terres rares paramagnétiques pour de faibles taux de substitution sur le site du calcium (inférieurs à 10 %).
- Les résultats de RPE laissent penser que les ions terres rares sont à proximité des ions Mo^{5+} . Si cette proximité existe aussi entre les ions Gd^{3+} et les autres ions molybdène, elle pourrait expliquer l'augmentation de la solubilité du molybdène en présence de Gd_2O_3 après la trempe.
- Lorsque la phase powellite insère des ions Gd^{3+} et Na^+ dans sa structure, un pic Raman autour de 907 cm^{-1} est observable. Ce pic est vraisemblablement lié à la présence d'ions Na^+ et Gd^{3+} insérés de manière non aléatoire dans la powellite. L'analyse de ce pic pourrait donc donner une bonne indication sur le taux d'insertion global sans nécessiter de mesures chimiques quantitatives. De plus, l'analyse de la FWHM du pic ν_1 de la phase powellite donne également une bonne indication sur le désordre structural et sur le taux d'insertion dans la phase powellite.

Références

- [1] T. Taurines and B. Boizot. Synthesis of powellite-rich glasses for high level waste immobilization. *J. Non-Cryst. Solids*, 357 :2723–2725, 2011.
- [2] M. Friedrich and W. Karthe. EPR investigation of Mo^{5+} in CaMoO_4 . *Phys. Stat. sol.B*, 97 :113–117, 1980.
- [3] C. Mendoza. *Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées terres rares. Application au comportement à long terme des matrices de confinement des déchets nucléaires*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2010.
- [4] S.P.S. Porto and J.F. Scott. Raman spectra of CaWO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 and SrMoO_4 . *Phys. Rev. B*, 157 :716–719, 1967.
- [5] E. Sarantopoulou, C. Raptis, S. Ves, D. Christofilos, and G. A. Kourouklis. Temperature and pressure dependence of Raman-active phonons of CaMoO_4 : an anharmonicity study. *J. Phys. Condens. Matter*, 14 :8925, 2002.
- [6] M. Magnin. *Étude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [7] Chunhua Cui, Jian Bi, and Daojiang Gao. Room-temperature synthesis of crystallized luminescent CaMoO_4 film by a simple chemical method. *Appl. Surf. Sci.*, 255 :3463–3465, 2008.
- [8] N. Chouard. *Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [9] V.P. Mahadevan Pillai, T. Pradeep, M.J. Bushiri, R.S. Jayasree, and V.U. Nayar. Vibrational spectroscopic studies of FeClMoO_4 , Na_2MoO_4 and $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$. *Spectrochim. Acta, Part A*, 53 :867 – 876, 1997.
- [10] C. Luz-Lima, G. D. Saraiva, A. G. Souza Filho, W. Paraguassu, P. T. C. Freire, and J. Mendes Filho. Raman spectroscopy study of $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and Na_2MoO_4 under hydrostatic pressure. *J. Raman Spectrosc.*, 41 :576–581, 2010.
- [11] F.D. Hardcastle and I.E. Wachs. Determination of molybdenum oxygen bond distances and bond orders by raman-spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, 21 :683–691, 1990.
- [12] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, and D. Neuville. Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO_3 by MAS -NMR and Raman spectroscopies. *J. Nucl. Mater.*, 396 :94–101, 2010.
- [13] B. Kolesov and L. Kozeeva. Raman study of cation distribution in the scheelite-like double molybdates and tungstates. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 34 :52–58, 1993.
- [14] A. Jayaraman, S.Y. Wang, and S.K. Sharma. Pressure-induced amorphization in $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$; A high pressure Raman and IR absorption study. *Solid State Commun.*, 93 :885 – 890, 1995.
- [15] D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, and M. Lenoir. Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 :774–783, 2007.
- [16] D. Christofilos, G.A. Kourouklis, and S. Ves. A high-pressure Raman-study of calcium molybdates. *J. Phys. Chem. Solids*, 56 :1125–1129, 1995.

-
- [17] J. Kliava, I. Edelman, and A. Potseluyko. EPR and magnetic properties of Gd^{3+} in oxide glasses. *J. Magn. Magn. Mater.*, 272-276 :1647–1649, 2004.
 - [18] E. Malchukova, B. Boizot, D. Ghaleb, and G. Petite. β -Irradiation effects in Gd-doped borosilicate glasses studied by EPR and Raman spectroscopies. *J. Non-Crist. Solids*, 352 :297–303, 2006.
 - [19] E. Malchukova, B. Boizot, G. Petite, and D. Ghaleb. Effet of Sm-, Gd-codoping on structural modifications in aluminoborosilicate glasses under β -irradiation. *J. Non-Crist. Solids*, 354 :3592–3596, 2008.
 - [20] E. Culea, A. Pop, and I. Cosma. Magnetic behaviour of xGd_2O_3 (1-x) Na_2O B_2O_3 glasses. *J. Magn. Magn. Mater.*, 163 :157–158, 1996.
 - [21] D. Boudlich, M. Haddad, A. Nadiri, R. Berger, and J. Kliava. Mo^{5+} ions as EPR structural probes in molybdenum phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 224 :135 :142, 1998.
 - [22] O. Cozar, D. A. Magdas, and I. Ardelean. EPR study of molybdenum-lead-phosphaate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 354 :1032–1035, 2008.
 - [23] L. Li, H. Li, M. Qian, and D. M. Strachan. Gadolinium solubility in peralkaline borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 283 :237 – 245, 2001.
 - [24] P. Loiseau. *Contribution à l'étude de vitrocéramiques et de céramiques à base de zirconilite ($CaZrTi_2O_7$) destinées au confinement de radionucléides à vie longue*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2001.
 - [25] R.D. Shannon. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A.*, 32 :751–767, 1976.

Chapitre 6

Influence des excitations électroniques dans les vitrocéramiques riches en powellite

6.1	Création de défauts ponctuels dans les verres et vitrocéramiques	178
6.1.A	Types de défauts ponctuels créés	178
6.1.A.1	Effets de la nature de la terre rare et du molybdène	178
6.1.A.2	Effets des traitements thermiques	180
6.1.A.3	Effets de la dose sur les proportions des défauts	181
6.1.B	Effets des teneurs en MoO_3 et Gd_2O_3 sur la création des défauts ponctuels	182
6.1.B.1	Effets de la teneur en MoO_3	182
6.1.B.2	Effets de la teneur en Gd_2O_3	183
6.1.B.3	Effets du codopage et de la complexification de la matrice vitreuse	185
6.1.C	Réduction sous excitation électronique	186
6.1.C.1	Réduction de l'élément Mo	186
6.1.C.2	Réduction des éléments terre rare	189
6.2	Modifications structurales (dose $\geq 1\text{GGy}$)	191
6.2.A	Dans le verre	191
6.2.B	Dans la powellite	193
6.3	Évolution des cristaux de powellite sous faisceau MET	194
	Discussion du chapitre 6	196
	Conclusions du chapitre 6	198
	Références	199

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence de l'irradiation électronique sur les verres et vitrocéramiques développés dans ce travail. D'une part, la création de défauts ponctuels paramagnétiques sous irradiation dans les verres et les verres résiduels des vitrocéramiques est étudiée par RPE. D'autre part, les évolutions structurales sont étudiées par spectroscopie Raman. La dernière partie est consacrée à l'influence de forts débits de dose et fortes doses sur les cristaux de powellite dans les vitrocéramiques par une étude sous le faisceau d'un MET.

6.1 Création de défauts ponctuels dans les verres et vitrocéramiques

Cette partie est consacrée à l'étude de la création de défauts ponctuels sous faisceau d'électrons de 2.4 MeV. Les échantillons des trois séries étudiées dans ce travail ont été irradiés à des doses de 10^7 à 2.44×10^9 Gy dans les verres et vitrocéramiques¹. Les conditions d'irradiations sont détaillées dans le chapitre 2 (cf. p. 70).

6.1.A Types de défauts ponctuels créés

Plusieurs types de défauts ponctuels sont susceptibles d'apparaître sous irradiation aux électrons dans les verres aluminoborosilicatés (cf. §1.3.B.1 p. 38). Les types de défauts ponctuels dépendent de la composition du verre et donc de sa structure. Nous allons décrire dans ce chapitre l'influence du dopage en terre rare et en molybdène et des différents traitements thermiques sur les processus de création des principaux défauts ponctuels paramagnétiques produits lors de l'excitation électronique.

6.1.A.1 Effets de la nature de la terre rare et du molybdène

La figure 6.1, (a) illustre l'effet de l'ajout de Gd_2O_3 sur la forme de la raie RPE à $g \approx 2$, attribuée aux défauts ponctuels d'irradiation. La position de chaque composante de cette raie permet d'identifier le type de défauts (cf. tab. 1.2 p. 40). Le spectre de l'échantillon M00 est complexe et les différentes composantes peuvent être attribuées à des défauts de type BOHC (Boron Oxygen Hole Center), de type Oxy ou HC1 (épaulement indiqué par la flèche sur la figure 6.1, (a)) et de type E' [1, 2]. L'ajout de Gd_2O_3 entraîne un élargissement des différentes contributions et également une diminution importante de la quantité de défauts créée par irradiation. La comparaison des spectres des échantillons M25g0 et M00 (cf. fig. 6.1, (b)), montre que l'ajout de 2.5 %mol de MoO_3 entraîne également une diminution de la concentration totale en défauts ponctuels à une dose intégrée donnée. De plus, la proportion relative des défauts BOHC par rapport aux défauts HC1 ou Oxy est également modifiée avec l'ajout de molybdène. L'évolution de l'épaulement vers $g_z = 2.03$ laisse supposer que la contribution proche de $g = 2.007$ est liée à des défauts de type Oxy plutôt que HC1, car la composante g_z du défaut HC1 n'apparaît pas dans cette région [1].

1. L'analyse des défauts ponctuels dans les céramiques de référence est donnée dans l'annexe F page 251. Elle montre qu'il n'y a pas de défaut ponctuel dans la céramique CGdNa représentative des cristaux de powellite dans les vitrocéramiques.

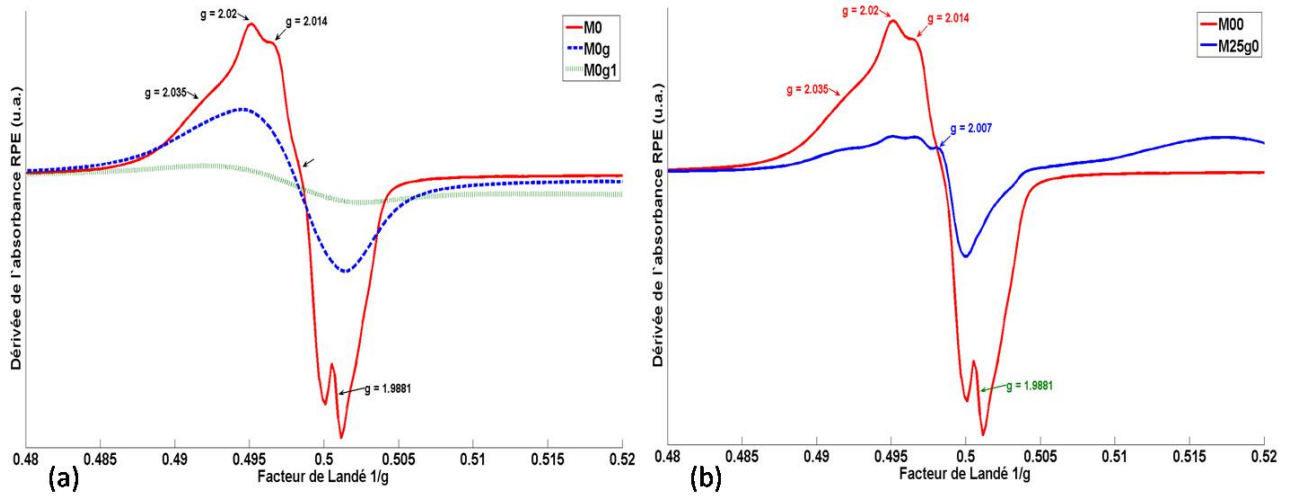


FIGURE 6.1 – Spectres RPE des défauts d'irradiation dans des verres irradiés aux électrons à 10^9 Gy ($P = 1$ mW, $f = 9.86$ GHz). (a) Verres sans MoO_3 , effet de l'ajout de Gd_2O_3 . (b) Verres sans Gd_2O_3 , effets de l'ajout de 2.5 %mol de MoO_3 .

Afin de mieux comprendre l'influence des terres rares sur la création de défauts ponctuels dans les verres, les figures 6.2 (a) et (b) illustrent l'effet de la nature et de la teneur en terre rare dans une vitrocéramique contenant 2.5 %mol en MoO_3 .

La comparaison des spectres RPE des échantillons M25g0 et M25e015 (cf. fig. 6.2, (a)) montre que l'ajout d'une terre rare non paramagnétique (Eu^{3+}) à hauteur de 0.15 %mol influence très peu la création de défauts ponctuels. En revanche, l'ajout de 0.15 %mol de Gd_2O_3 entraîne d'importantes modifications comme nous l'avons vu plus haut. Cette tendance se confirme avec l'ajout d'1 %mol de Gd_2O_3 et est compatible avec les études précédentes réalisées au LSI [3, 4]. La perte de la structure super hyperfine de la raie RPE attribuée au BOHC suggère que les ions Gd^{3+} paramagnétiques dilués dans le verre ont une interaction dipôle-dipôle avec les centres BOHC. Ce résultat montre également que des ions Gd^{3+} se situent dans le réseau boraté. De part ses propriétés de saturation, le spectre RPE du centre E' ne peut être étudié qu'à très faible puissance micro-onde. Nous avons donc présenté ces spectres RPE sur la figure 6.2, (b) afin d'étudier l'évolution de la proportion de centres E' en fonction de la nature et de la concentration des différents dopants. Lors d'un dopage avec du Gd_2O_3 , nous ne pouvons observer la présence du spectre RPE du centre E' . Avec l'ajout de Eu_2O_3 , la proportion de centres E' diminue, ce phénomène a déjà été observé dans la littérature [5] et montre la capacité des terres rares à être des pièges efficaces pour les électrons produits lors d'une excitation électronique. Plus généralement, nous observons une diminution de la concentration en défauts d'irradiation produit lors d'une excitation électronique à une dose donnée en fonction de la concentration d'un dopant terre rare ou élément de transition dans les verres d'oxydes. Ce résultat a été expliqué par la compétition entre le piégeage réversible des excitons sur l'élément dopant et la production de défauts ponctuels. Dans ce travail, la capacité des ions

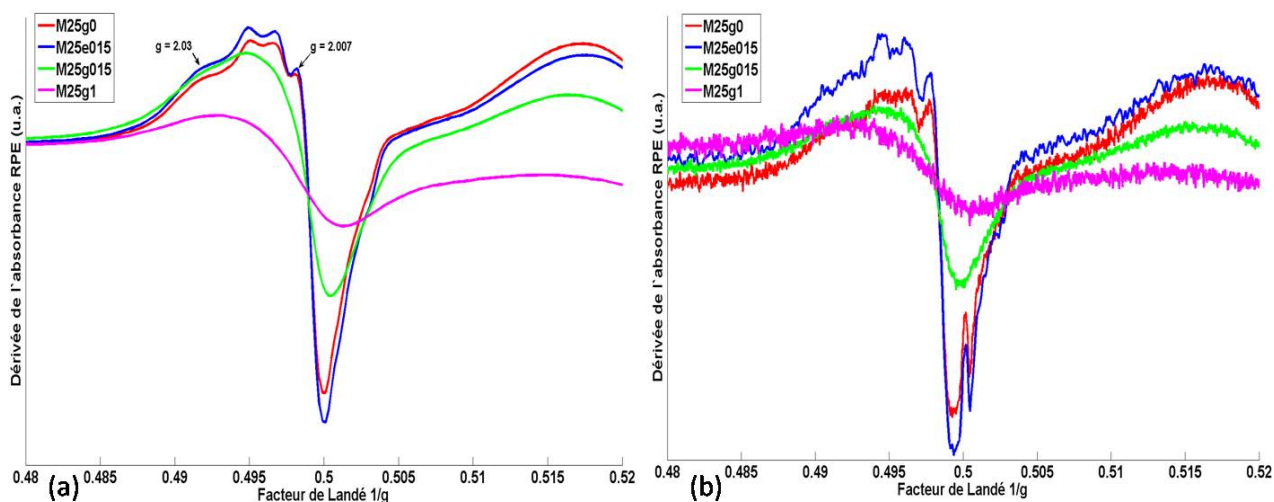


FIGURE 6.2 – Évolution avec la teneur et la nature de la terre rare des spectres RPE des défauts d'irradiation dans des échantillons contenant 2.5 %mol en MoO_3 irradiés aux électrons à 10^9 Gy (a) $P = 1$ mW, $f = 9.86$ GHz. (b) $P = 6$ μ W, $f = 9.86$ GHz.

Gd^{3+} à consommer des excitons formés sous excitation électronique et en particulier à piéger des électrons pourrait donc expliquer l'évolution de la concentration en défauts ponctuels. De plus, il semblerait que les ions Gd^{3+} piègent plus efficacement les électrons que les ions Eu^{3+} , puisque le centre E' est observé sur le spectre de l'échantillon M25e015 et pas sur celui de M25g015. De fortes interactions dipôles-dipôles entre les ions Gd^{3+} et le centre E' pourraient également expliquer l'absence du spectre RPE du centre E' .

Le spectre RPE des défauts ponctuels d'irradiation est complexe. Son analyse montre que les types de défauts créés sont essentiellement de type BOHC et Oxy. La teneur, la nature de la terre rare et la présence de molybdène influencent très fortement la quantité et la proportion relative de ces défauts.

Remarque : Nous avons vu que l'ajout de MoO_3 et de Gd_2O_3 entraîne une perte significative de la quantité de défauts créés dans le verre. Le calcul de l'efficacité de ce processus semble montrer que l'élément Mo^{6+} consomme plus facilement les excitons créés sous irradiation que l'élément Gd^{3+} .

6.1.A.2 Effets des traitements thermiques

L'étude du spectre RPE des défauts dans les verres traités et non traités thermiquement peut donner des indications sur les variations de structure du verre résiduel avec le traitement. Pour cela, nous avons analysé les spectres RPE des échantillons dopés à l'euporium car la présence d'une structure super hyperfine résolue pour le BOHC facilite l'analyse (cf. fig. 6.3, (a)). Nous supposons ainsi que le même type d'évolution a lieu dans les échantillons dopés en Gd_2O_3 à hauteur de 0.15 %mol. Après les traitements N et NCN, la quantité de défauts de type Oxy diminue de façon significative, alors que la quantité de BOHC est peu influencée. De plus, la proportion de défauts de type E' dépend très fortement de l'histoire thermique de l'échantillon (cf.

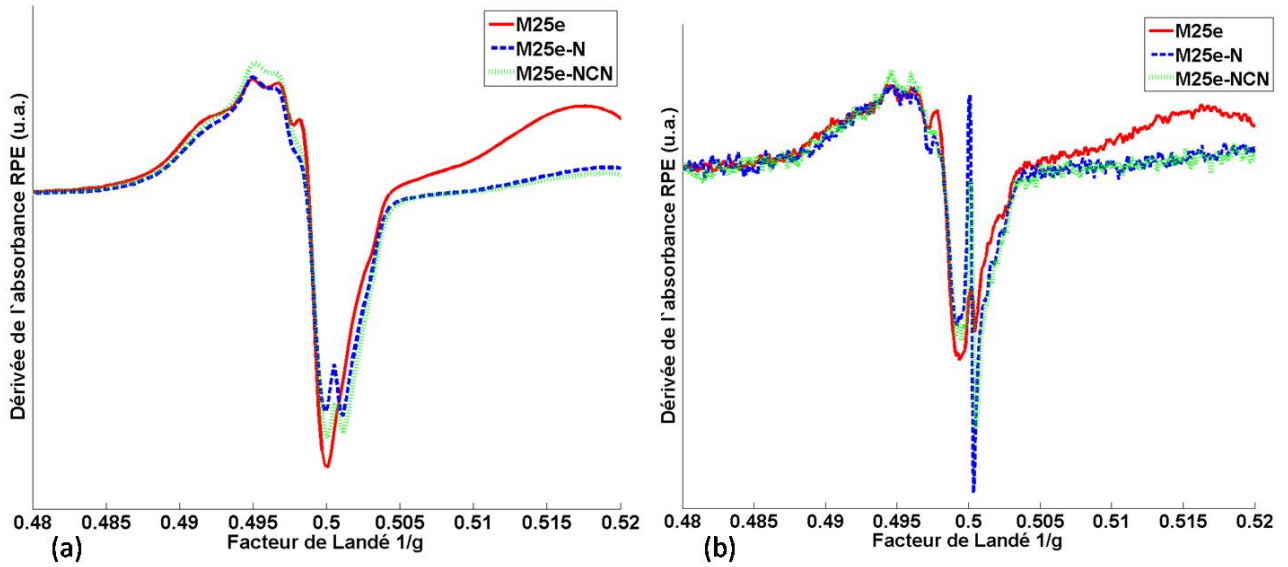


FIGURE 6.3 – Évolution avec les traitements thermiques des spectres RPE des défauts d'irradiation dans des échantillons dopés en Eu_2O_3 (0.15 %mol) irradiés aux électrons à 10^9 Gy (a) $P = 1$ mW, $f = 9.86$ GHz. (b) $P = 6$ μ W, $f = 9.86$ GHz.

fig. 6.3, (b)). Ces variations du spectre RPE de la raie des défauts montrent que le verre résiduel n'a pas la même structure après les deux traitements thermiques N et NCN. La diminution de la quantité d'Oxy et de centres E' pourrait avoir un lien avec la concentration en élément molybdène dans le verre résiduel. En effet, l'ajout de molybdène entraîne l'augmentation de la proportion relative de défauts de type Oxy (cf. fig. 6.1) et le traitement thermique entraîne une diminution de la quantité de molybdène dans le verre (cristallisation de la phase CaMoO_4).

6.1.A.3 Effets de la dose sur les proportions des défauts

Afin de savoir si la production des différents types de défauts (BOHC et Oxy) varie avec la dose totale intégrée, nous avons étudié l'influence de la dose sur la raie RPE des défauts dans des échantillons ne contenant pas de terre rare paramagnétique. Les spectres RPE, normalisés à la raie à $g = 2.02$, des échantillons M25g0 et M25e irradiés sont représentés sur les figures 6.4 (a) et (b) respectivement. La proportion relative de défauts de type Oxy augmente avec la dose totale intégrée. Des études sur des verres nucléaires simplifiés dans le système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{ZrO}_2$ montrent que la proportion des défauts ponctuels paramagnétiques ne dépend ni de la dose (entre 10^8 et 10^9 Gy) ni du débit de dose (entre 2×10^3 et 2×10^4 Gy/s) [6]. Le fait que la proportion des défauts évolue avec la dose pourrait être lié à l'évolution des ions terre rare et molybdène sous irradiation.

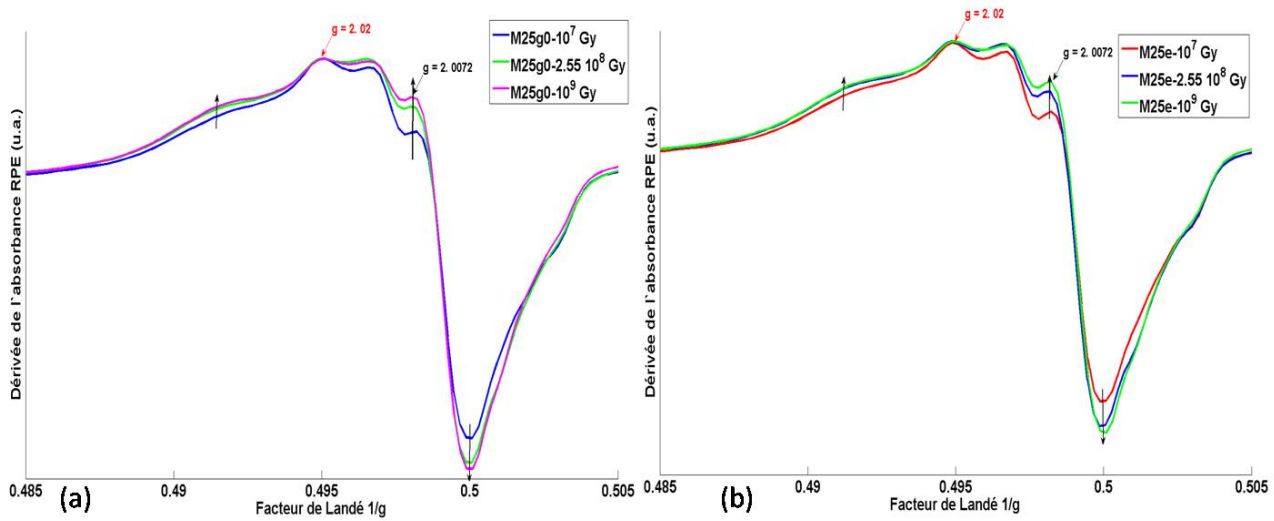


FIGURE 6.4 – Évolution de la raie des défauts en fonction de la dose totale intégrée. Les spectres sont normalisés à l'intensité maximum ($g = 2.02$). (a) Échantillon M25e. (b) Échantillon M25g0.

6.1.B Effets des teneurs en MoO_3 et Gd_2O_3 sur la création des défauts ponctuels

Dans la partie précédente, nous avons analysé l'influence des teneurs en MoO_3 et Gd_2O_3 sur le type de défauts ponctuels créés. Cette partie est consacrée à leur influence sur la quantité totale de défauts créés.

6.1.B.1 Effets de la teneur en MoO_3

Les figures 6.5 (a) et (b) illustrent respectivement l'effet de la dose et de la teneur en MoO_3 sur la quantité totale de défauts créés dans les verres résiduels des échantillons des séries Mxg-N et Mxg-NCN. Cette dernière est calculée par une double intégrale numérique du spectre RPE des défauts autour de $g = 2$, après soustraction du spectre de l'échantillon sain afin de supprimer la contribution des raies RPE des ions Gd^{3+} . La quantité de défauts a tendance à augmenter avec la dose pour des doses inférieures au GGy avant d'atteindre un plateau ou de décroître. Ce phénomène de saturation de la quantité de défauts pourrait être lié à l'apparition d'autres évolutions pour les fortes doses comme on le verra dans la partie 6.2. L'évolution de la quantité de défauts en fonction de la teneur en MoO_3 (cf. fig. 6.5, (b)) présente une forme en cloche précédée d'une forte chute. Une explication de l'allure de cette courbe pourrait être la suivante :

- Lors de l'ajout de molybdène (0.5 %mol), les ions Mo^{6+} consomment des excitons et la quantité totale de défauts diminue fortement (entre 70 et 80 %).
- Pour $[\text{MoO}_3] = 1.5$ %mol, la cristallisation de la phase powellite appauvrit le verre résiduel en éléments Mo et Gd, consommateurs d'excitons, ce qui entraîne une quantité de défauts plus importante.
- Lorsque la teneur initiale en MoO_3 ($[\text{MoO}_3] > 1.5$ %mol) augmente, la concentration de Mo et/ou Gd dans le verre résiduel diminue légèrement à cause de la cristallisation de la phase powellite, ce qui entraîne

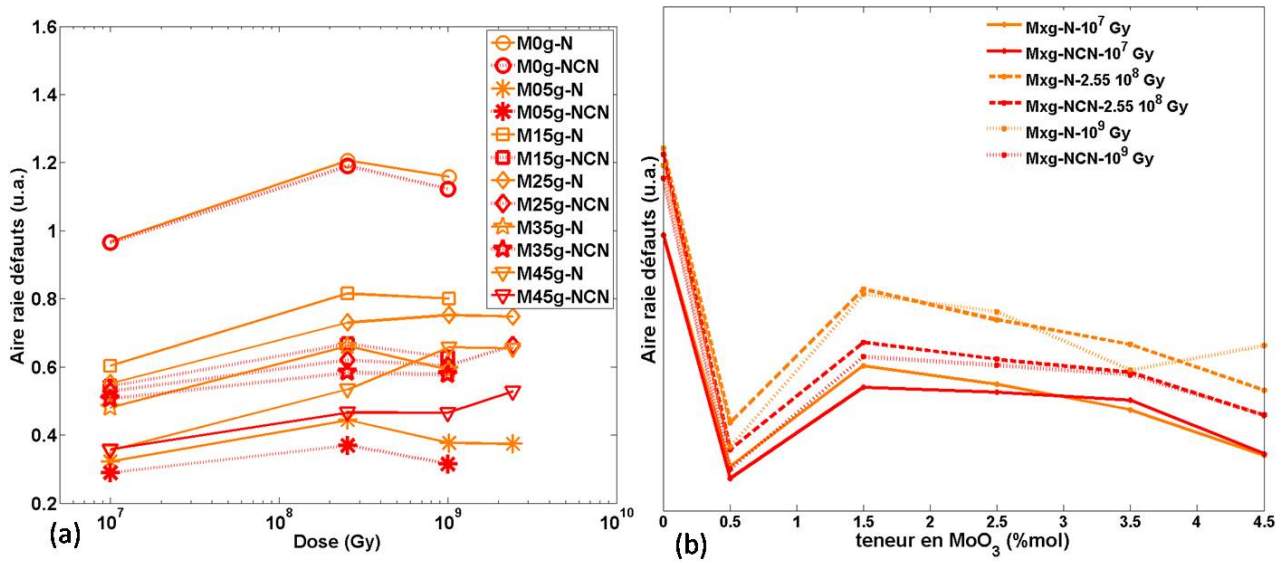


FIGURE 6.5 – Évolution de la concentration en défauts d'irradiation dans les échantillons des séries Mxg-N et Mxg-NCN irradiés aux électrons. (a) Évolution en fonction de la dose totale intégrée en Gy (b) Évolution en fonction de la concentration en MoO_3 .

une légère diminution de la quantité de défauts.

La figure 6.6 permet de comparer la quantité de défauts avant et après les traitements thermiques N et NCN. Les verres traités thermiquement et non cristallisés contiennent légèrement moins de défauts, alors que les vitrocéramiques traitées thermiquement en contiennent plus. Ceci est vraisemblablement dû à la cristallisation de la phase powellite qui appauvrit le verre résiduel en éléments Mo et Gd. Supposons que la quantité de défauts dépend principalement de la teneur en $(\text{Mo} + \text{Gd})$ dans le verre résiduel. De plus, supposons que la concentration des autres éléments varie peu avec la cristallisation de powellite. Ce dernier point n'est pas vérifié pour le calcium mais nous supposons que son influence sur la création de défauts est faible devant l'influence des éléments Mo et Gd². Ainsi, la comparaison de la quantité de défauts donne une indication sur la teneur en éléments Mo et Gd dans le verre résiduel. Il semblerait donc que les échantillons obtenus par le traitement N aient un verre résiduel plus pauvre en éléments Mo et Gd que ceux obtenus par le traitement NCN. Cependant, nous ne disposons pas d'assez d'éléments pour conclure car les spectres RPE sont normalisés à la masse totale des échantillons et non pas à la masse du verre résiduel qui contient les défauts ponctuels et qui est inconnue.

6.1.B.2 Effets de la teneur en Gd_2O_3

Comme nous l'avons déjà vu plus haut, la teneur en Gd_2O_3 influence fortement la quantité totale de défauts créés sous irradiation.

La figure 6.7 illustre l'influence de la teneur en Gd_2O_3 sur la quantité de défauts créés par irradiation dans

². Ce point a été vérifié sur des échantillons à teneur en Ca variable irradiés par des γ avec une dose totale intégrée de 10 MGy (cf. fig. E.1 p. 247).

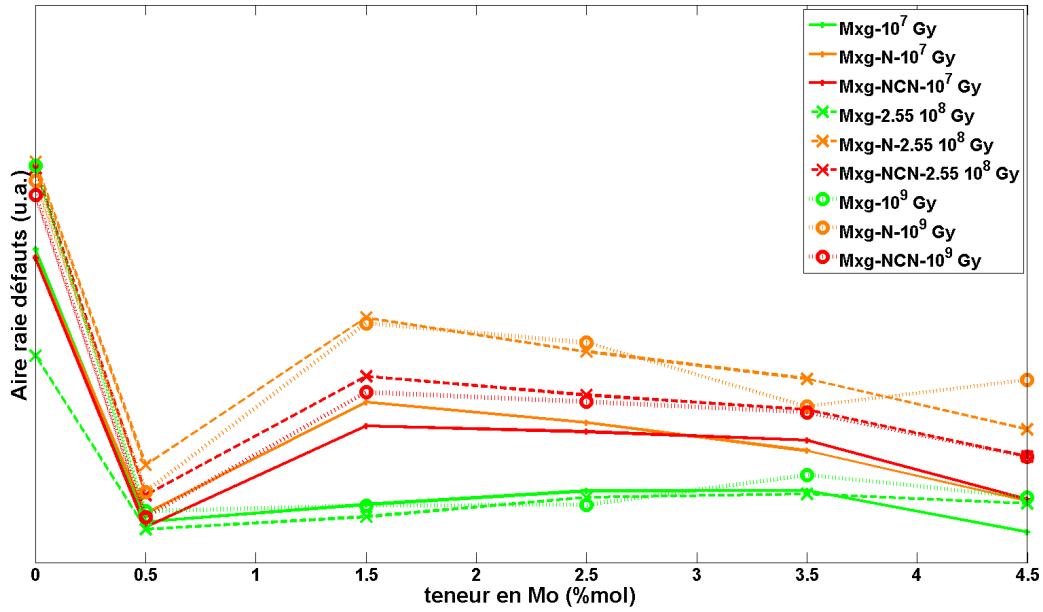


FIGURE 6.6 – Évolution de la concentration en défauts d'irradiation dans les échantillons de la série Mxg traités thermiquement et irradiés aux électrons.

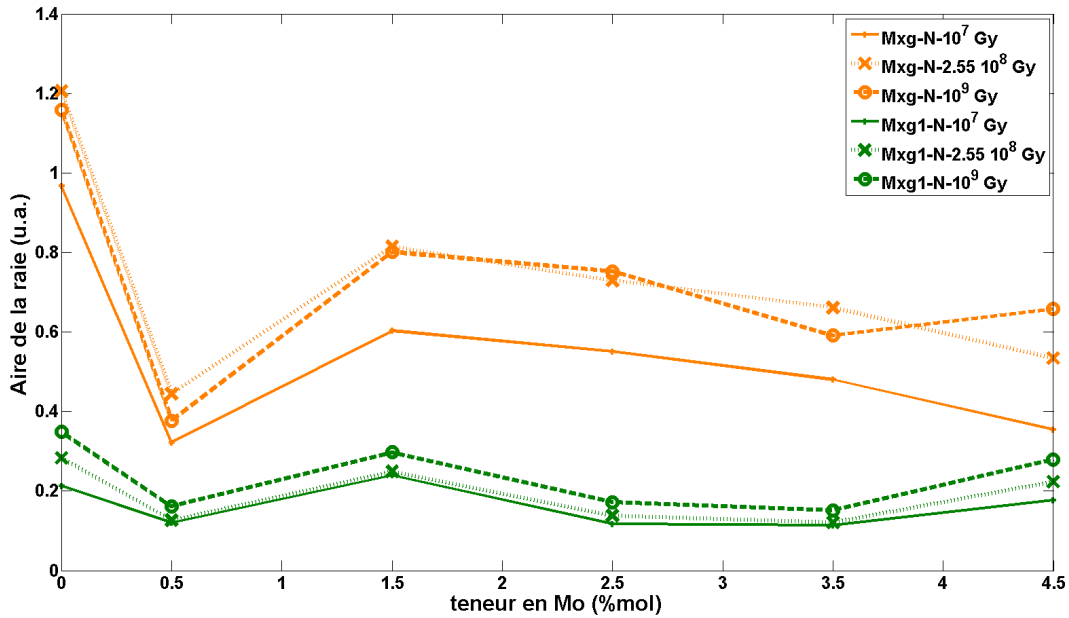


FIGURE 6.7 – Évolution de la concentration en défauts d'irradiation dans les échantillons des séries Mxg-N et Mxg1-N traités thermiquement et irradiés aux électrons.

les échantillons obtenus par le traitement N. Quelle que soit la teneur en MoO_3 , l'ajout de Gd_2O_3 entraîne une diminution importante de la quantité de défauts créés (de 50 à 82 %). Cette tendance est vérifiée pour tous les échantillons, quel que soit le traitement thermique utilisé. De plus, l'allure de l'évolution de la quantité de défauts en fonction de la teneur en MoO_3 est similaire entre les échantillons dopés à 0.15 et 1 %mol en Gd_2O_3 .

6.1.B.3 Effets du codopage et de la complexification de la matrice vitreuse

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le codopage Nd/Gd et la complexification de la matrice vitreuse jouent un rôle important dans la cristallisation des phases powellite et apatite. Nous allons à présent étudier leurs effets sur la création de défauts ponctuels sous irradiation.

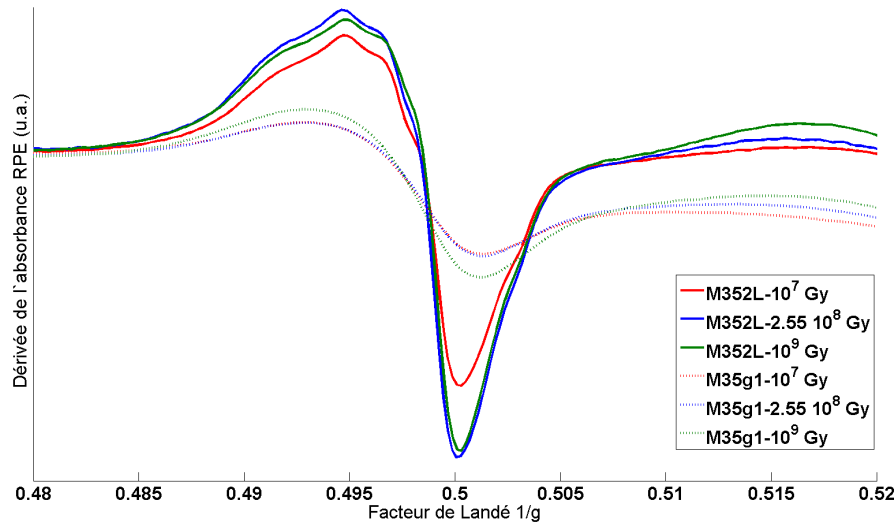


FIGURE 6.8 – Évolution des spectres RPE des défauts d'irradiation dans des échantillons dopés en terres rares à 1 %mol et irradiés aux électrons. Illustration de l'effet du codopage en terres rares.

La figure 6.8 illustre l'influence du codopage Nd/Gd sur la raie RPE attribuée aux défauts ponctuels d'irradiation. Quelle que soit la dose totale intégrée, la quantité de défauts est plus importante pour les échantillons codopés. Ceci signifie que les ions Nd^{3+} piègent moins facilement les électrons que les ions Gd^{3+} et donc qu'ils sont plus stables sous irradiation. De plus, la structure super hyperfine du BOHC est observée sur le spectre RPE pour les échantillons de la série M352L alors qu'elle ne l'est pas pour l'échantillon M35g (ces deux échantillons ont la même teneur en Gd_2O_3). Cela signifie donc qu'une partie des ions Nd^{3+} se situent près des atomes de bore participant au signal de défaut BOHC et que moins d'ions Gd^{3+} participent à l'élargissement de ce signal (comparé au cas de l'échantillon M35g).

La figure 6.9, (a) permet d'illustrer l'effet de la complexification de la matrice sur la création de défauts sous excitation électronique. La comparaison des spectres RPE des échantillons M352L et SM2L irradiés montre que l'ajout d'éléments comme Fe_2O_3 , ZnO ou ZrO_2 entraîne la disparition de la production de défauts de type

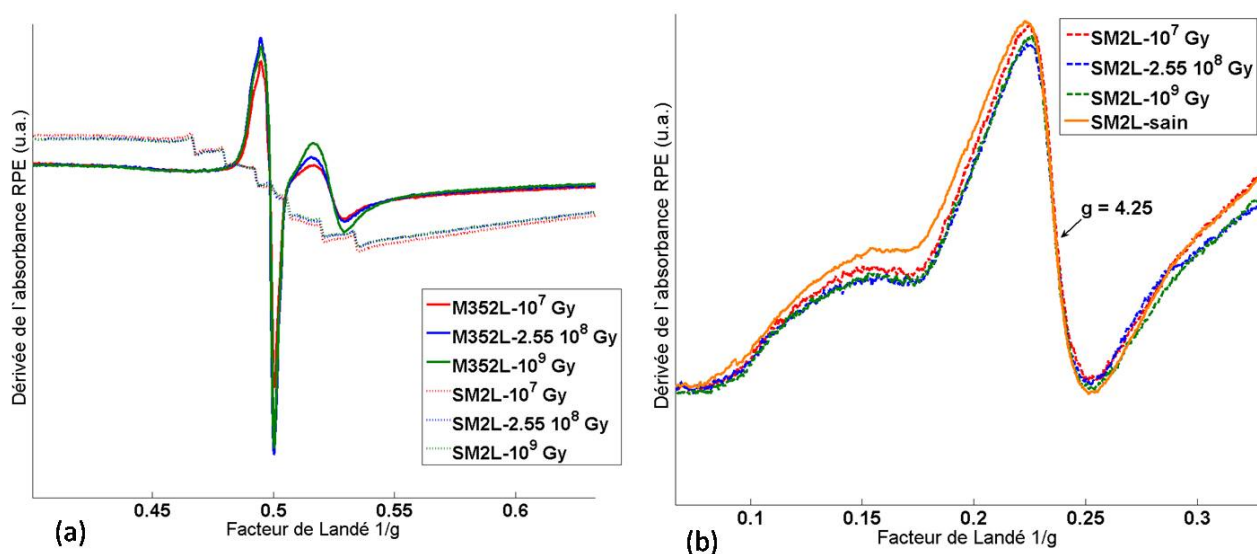


FIGURE 6.9 – (a) Évolution des spectres RPE des défauts d’irradiation dans des échantillons dopés en terres rares à 1 %mol et irradiés aux électrons. Illustration de l’effet de la complexification de la matrice vitreuse. Les raies observées sur les spectres des échantillons SM2L sont attribuées aux ions Mn^{2+} (impuretés contenues dans les réactifs). (b) Évolution avec la dose totale intégrée de la raie RPE à $g = 4.25$, attribuée aux ions Fe^{3+} .

BOHC, Oxy et E’. Cet effet à déjà été étudié au laboratoire et les mêmes évolutions ont été observées avec l’ajout de Fe_2O_3 ou Cr_2O_3 [7, 8]. Ces éléments sont des pièges à excitons et bloquent la création de défauts ponctuels dans les verres aluminoborosilicatés. Cependant, l’évolution de la raie RPE à $g = 4.25$, attribuée aux ions Fe^{3+} , est très faible (cf. fig. 6.9, (b)). Ceci pourrait s’expliquer pas le fait que les ions Fe^{3+} , préférentiellement réduits sous excitations électroniques, sont les ions en site de géométrie axiale (raie RPE à $g = 2$, difficile à analyser avec la pollution par Mn^{2+}) et non ceux en géométrie rhombique (raie RPE à $g = 4.25$) [9].

6.1.C Réduction sous excitation électronique

Certains éléments sont connus pour se réduire sous excitation électronique, c’est en particulier le cas des terres rares (Sm^{2+} , Eu^{3+}) [4, 5, 10] et d’éléments de transition polyvalents (Fe, Cr, Mn) [9]. Dans cette partie, nous allons détailler l’évolution sous irradiation β des éléments Mo^{5+} , Gd^{3+} et Eu^{3+} par spectroscopie RPE.

6.1.C.1 Réduction de l’élément Mo

La figure 6.10 illustre l’évolution de la raie autour de $g = 1.91$ attribuée aux ions Mo^{5+} dans le verre résiduel (cf. fig. 5.6 p. 157) en fonction de la dose intégrée dans le verre dopé à 2.5 %mol en MoO_3 et le même verre ayant subi le traitement N. Avant irradiation, nous observons sur le spectre RPE la présence d’une raie attribuée à du Mo^{5+} avec un g de 1.91. Dès que le verre est soumis à une irradiation de 10^7 Gy, une nouvelle composante apparaît vers $g = 1.95$, ce qui se traduit par une augmentation de la valeur du g moyen de la raie RPE. Comme aucune composante RPE n’apparaît à cet endroit dans les échantillons ne contenant pas de MoO_3 (cf. ligne

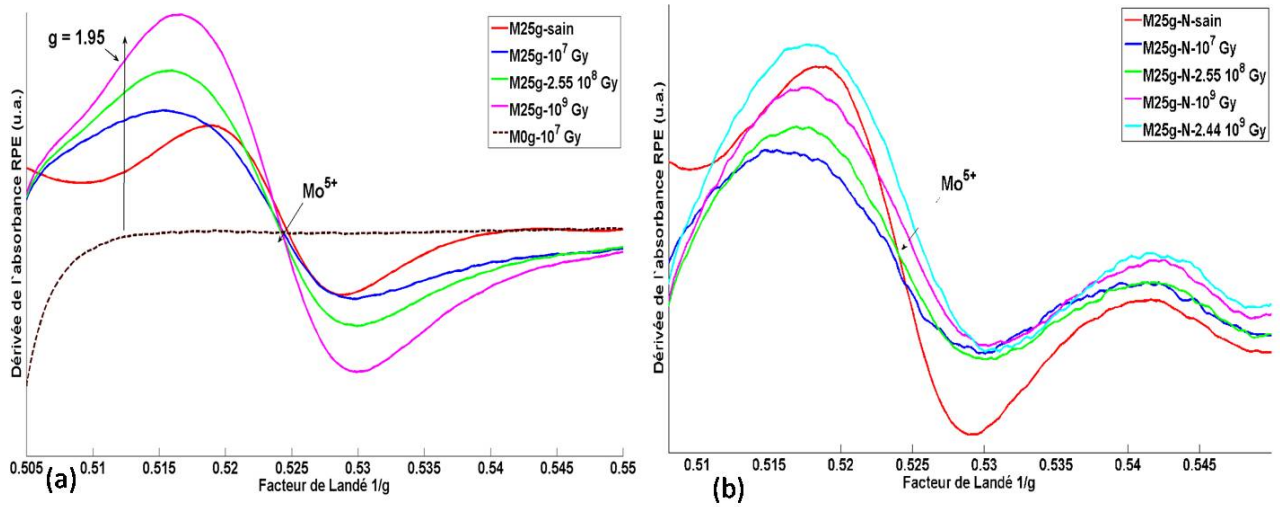


FIGURE 6.10 – Évolution de la raie RPE attribuée aux ions Mo⁵⁺ dans les échantillons M25g (a) et M25g-N (b) avec l'augmentation de la dose totale intégrée (Gy).

pointillée, fig. 6.10, (a)), nous supposons que cette contribution est bien liée au Mo⁵⁺. A plus fortes doses, la part de cette contribution diminue, ce qui se traduit par une diminution de la valeur du g moyen. Cette évolution avec la dose est identique pour tous les échantillons des séries Mxg et Mxg-N, mais elle est moins marquée pour les échantillons de la série Mxg-N (cf. fig. 6.10, (b)). Cette dernière est illustrée sur la figure 6.11. La valeur finale du g moyen (dose 1 GGy) peut être supérieure ou inférieure à celle des échantillons sains, sans tendance particulière en fonction de la composition ou du traitement thermique.

Pour expliquer l'évolution de la raie autour de $g = 1.91$ avec l'irradiation, nous pouvons supposer que les ions Mo⁵⁺ produits sous irradiation à partir d'ions Mo⁶⁺ n'ont pas le même environnement que les ions Mo⁵⁺ produits lors de la synthèse (Mo⁵⁺ "chimiques"). Lorsque la dose augmente, nous pouvons supposer que les ions Mo⁵⁺ produits sous irradiation changent d'environnement et adoptent un environnement proche de celui des ions Mo⁵⁺ "chimiques". Nous pouvons également supposer que les ions Mo⁵⁺ produits par irradiation passent dans un autre état d'oxydation (diamagnétique) lorsque la dose augmente. Ces hypothèses permettent d'expliquer l'évolution de la raie RPE autour de $g = 1.91$, mais nous ne disposons pas d'assez d'éléments pour conclure.

L'évolution de la quantité d'ions Mo⁵⁺ en fonction de la dose pour les échantillons des séries Mxg et Mxg-N est donnée sur les figures 6.12 (a) et (b) respectivement. Deux tendances sont observées avec l'augmentation de la dose. Pour la série Mxg et l'échantillon M05g-N, la quantité d'ions Mo⁵⁺ augmente avec la dose, alors que pour la série Mxg-N ([MoO₃] > 0.5 %mol), la quantité d'ions Mo⁵⁺ commence par décroître puis augmente légèrement. Cette différence de comportement laisse penser que l'environnement des ions molybdène et/ou la structure des verres résiduels sont différents entre les deux séries. La diminution de la quantité d'ions Mo⁵⁺ avec la dose dans les échantillons de la série Mxg-N pourrait être due à la production sous irradiation d'ions

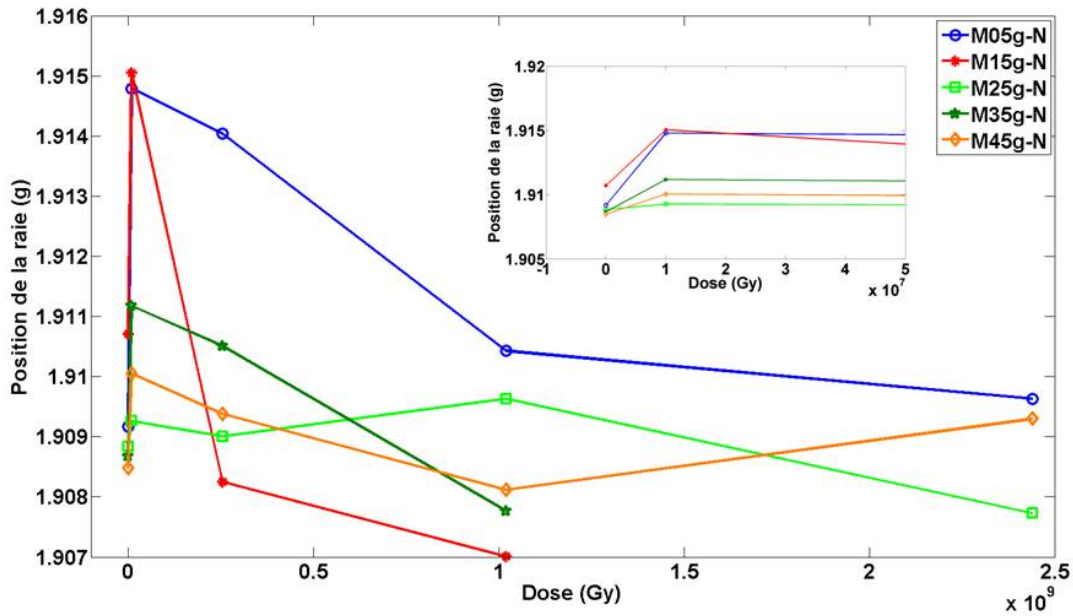


FIGURE 6.11 – Évolution de la position moyenne de la raie autour de $g = 1.91$ avec la dose totale intégrée pour les échantillons de la série Mxg-N. Médaillon : zoom sur les faibles doses.

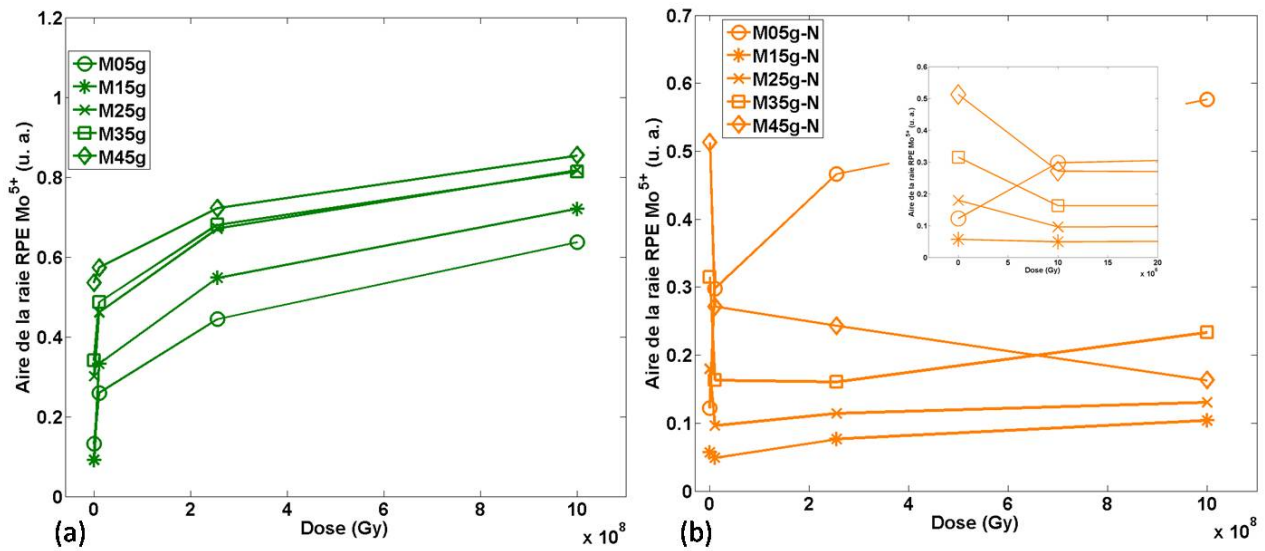


FIGURE 6.12 – Évolution de la quantité d'ions Mo^{5+} dans les échantillons des séries Mxg et Mxg-N avec la dose totale intégrée (Gy).

molybdène diamagnétiques.

6.1.C.2 Réduction des éléments terre rare

Nous allons à présent étudier la réduction des ions Gd^{3+} et Eu^{3+} sous irradiation dans les verres et les vitrocéramiques.

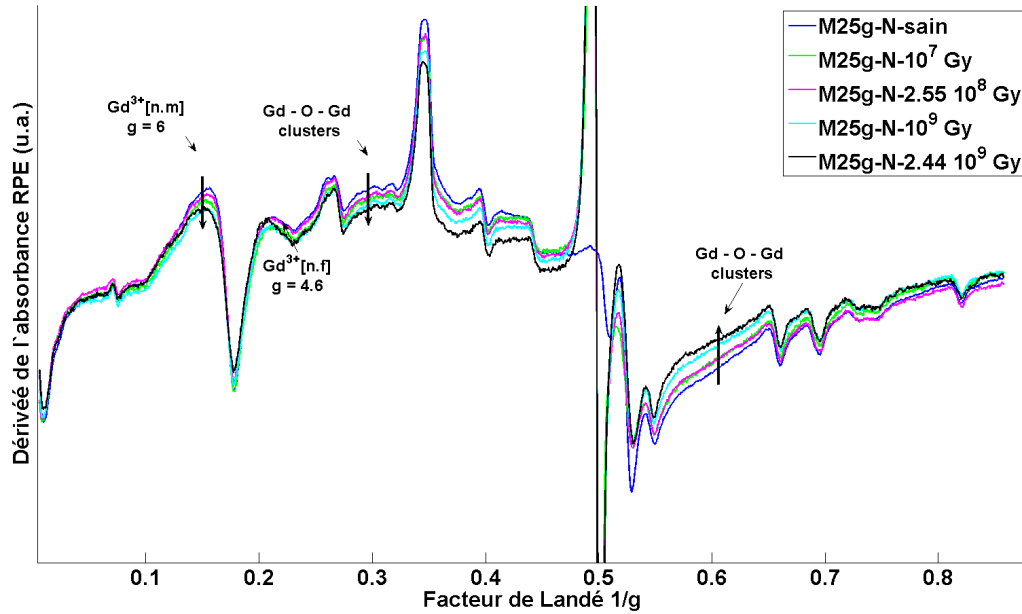


FIGURE 6.13 – Évolution des spectres RPE de l'échantillon M25g-N avec la dose totale intégrée (Gy).

Les figures 6.13 et 6.14 illustrent la réduction des ions Gd^{3+} sous irradiation β dans les échantillons M25g-N et M25g1-N respectivement. Les évolutions sont identiques pour les deux échantillons : lorsque la dose augmente, l'intensité de la raie large attribuée aux clusters $Gd-O-Gd$ et celle de la raie associée aux ions Gd^{3+} en position de modificateur ($g = 6$) diminuent. Les raies attribuées aux ions Gd^{3+} en position de formateurs de réseau ($g = 4.6$) et insérés dans la structure powellite ne varient pas de façon significative. Ces évolutions sont observées pour tous les échantillons dopés en Gd_2O_3 . De même, les spectres RPE des ions Gd^{3+} insérés dans les céramiques CGd et CGdNa n'évoluent pas avec l'irradiation.

La diminution de l'intensité de la raie attribuée aux clusters $Gd-O-Gd$ signifie un changement de comportement magnétique de ces derniers. Les études de Malchukova et al. sur des verres aluminoborosilicatés, ne contenant pas de CaO , ont montré des variations similaires pour les raies attribuées aux clusters et aux ions en position de modificateur [3–5]. Cependant, dans leurs études, la raie attribuée aux ions Gd^{3+} en position de formateur de réseau augmente de façon significative pour des doses supérieures à 1 GGy. Cette différence de comportement pourrait être liée à la présence d'oxyde de calcium et de molybdène dans nos verres.

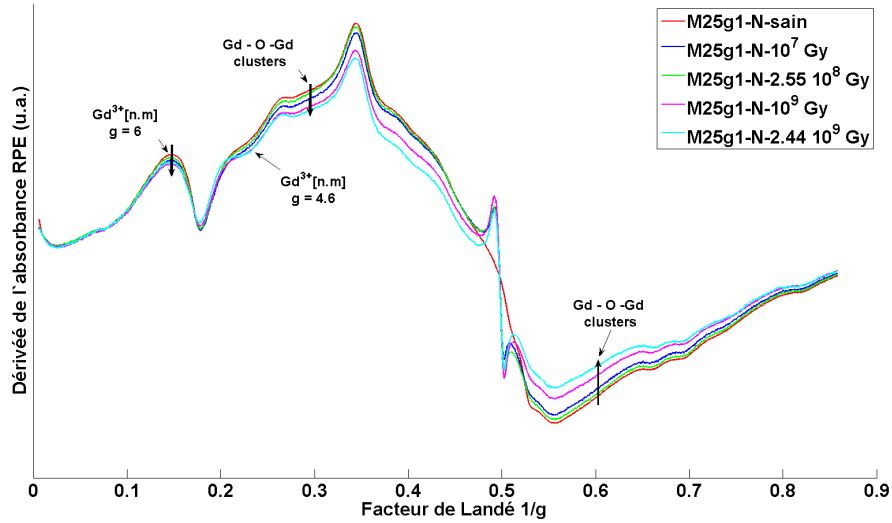


FIGURE 6.14 – Évolution des spectres RPE de l'échantillon M25g1-N avec la dose totale intégrée (Gy).

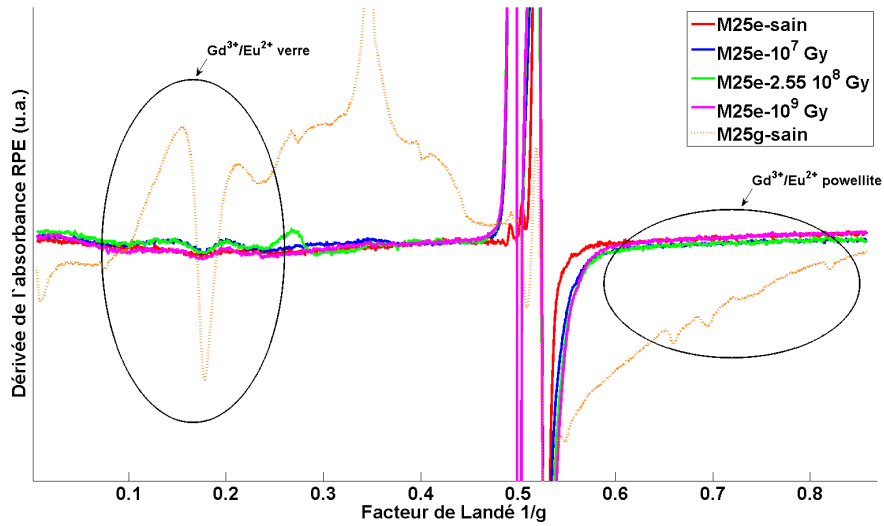


FIGURE 6.15 – Évolution des spectres RPE de l'échantillon M25e avec la dose totale intégrée (Gy). Le spectre en pointillé permet de visualiser la position des raies RPE attribuées aux ions Gd^{3+}/Eu^{2+} dans le verre et dans la structure powellite.

La figure 6.15 montre que la réduction de l'ion Eu^{3+} est très faible dans les verres résiduels. En effet, les ions Eu^{2+} sont iso électroniques avec les ions Gd^{3+} , donc leur présence devrait être détectée dans les zones entourées sur la figure 6.15. De plus, quel que soit le traitement thermique utilisé pour la synthèse, les raies RPE attribuées aux ions Eu^{2+} ne sont pas observées après irradiation. Des études sur des verres aluminoborosilicatés, ne contenant pas de CaO ni de MoO_3 , ont mis en évidence la réduction des ions Eu^{3+} après irradiation électronique à une dose de 10^9 Gy [5]. Cette différence pourrait être liée à un piégeage préférentiel des électrons par les ions molybdène ou gadolinium.

Dans cette partie, nous avons montré que les défauts ponctuels sont produits dans le verre résiduel et que leur quantité dépend fortement de la teneur en Gd_2O_3 et MoO_3 . L'analyse de la raie RPE des défauts d'irradiation donne donc des indications sur la teneur en éléments Mo et Gd dans le verre résiduel. Cependant, il est difficile de décorréler l'effet de chaque élément.

6.2 Modifications structurales (dose ≥ 1 GGy)

Dans la littérature, des évolutions structurales comme une densification ou une évolution de la structure à moyenne distance sont observées après des irradiations β pour des doses totales intégrées supérieures à 10^9 Gy (cf. § 1.3.B.2 p. 40). Cette partie est donc consacrée à l'étude des évolutions structurales des verres, vitrocéramiques et céramiques ayant reçu une dose supérieure ou égale à 10^9 Gy.

6.2.A Dans le verre

La figure 6.16 illustre l'évolution des spectres Raman du verre le plus simple, M00. Les spectres Raman n'évoluent pas significativement pour des doses de 10^7 et 2.55×10^8 Gy et quelques modifications sont observées pour une dose de 10^9 Gy. La bande Raman vers 480 cm^{-1} se déplace d'environ 10 cm^{-1} vers les hautes fréquences. Ce décalage est interprété par une diminution de l'angle moyen Si-O-Si. De plus, l'augmentation de la bande D2 (à 605 cm^{-1}) après irradiation est liée à l'augmentation du nombre d'anneaux à trois membres $(\text{Si-O})_3$ [11, 12]. L'intensité relative de la bande entre 1000 et 1200 cm^{-1} , attribuée aux espèces Q^n , semble diminuer avec l'irradiation. Cependant, cette diminution apparaît dès la dose de 10^7 Gy ; il est donc peu probable que cette évolution soit liée à une évolution structurale. Il se pourrait qu'elle soit liée à un manque de statistiques ou au traitement du spectre (normalisation et retrait de la ligne de base).

La figure 6.17 représente l'évolution des spectres Raman des verres M0g et M0g1 après une dose de 2.44×10^9 Gy. L'évolution des bandes à 480 et 605 cm^{-1} est similaire à celle observée sur les spectres Raman de l'échantillon M00. La bande autour de 800 cm^{-1} semble diminuer avec l'irradiation et la bande attribuée aux espèces Q^n n'évolue pas significativement. Sur les spectres des échantillons irradiés, une raie fine apparaît à 1551 cm^{-1} . Ce pic pourrait être attribué à de l'oxygène moléculaire dissout dans le verre [4, 13]. Cependant, il peut facilement

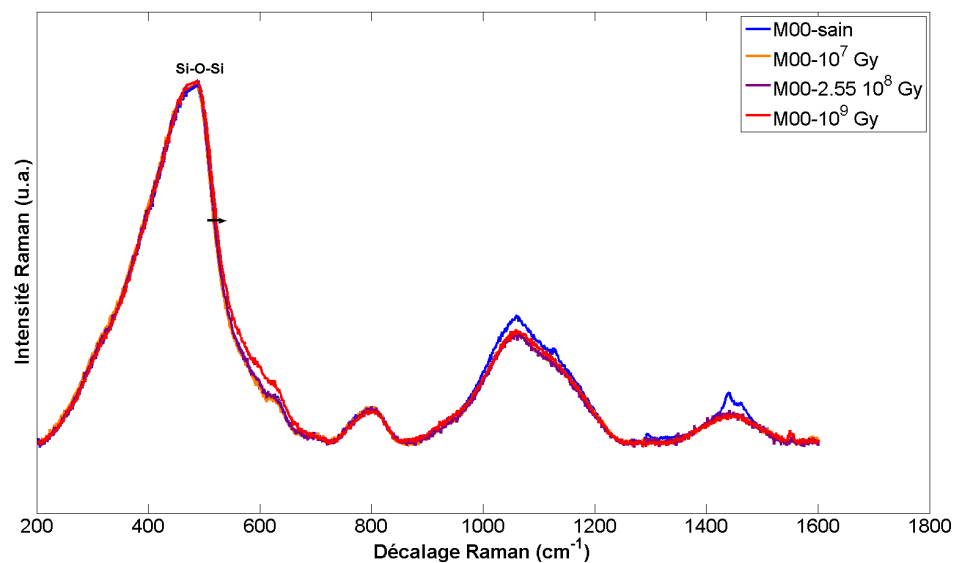


FIGURE 6.16 – Évolution des spectres Raman du verre M00 avec l'augmentation de la dose totale intégrée. Une ligne de base a été retirée pour éliminer la contribution de la diffusion Rayleigh et les spectres sont normalisés à la raie à 480 cm^{-1} .

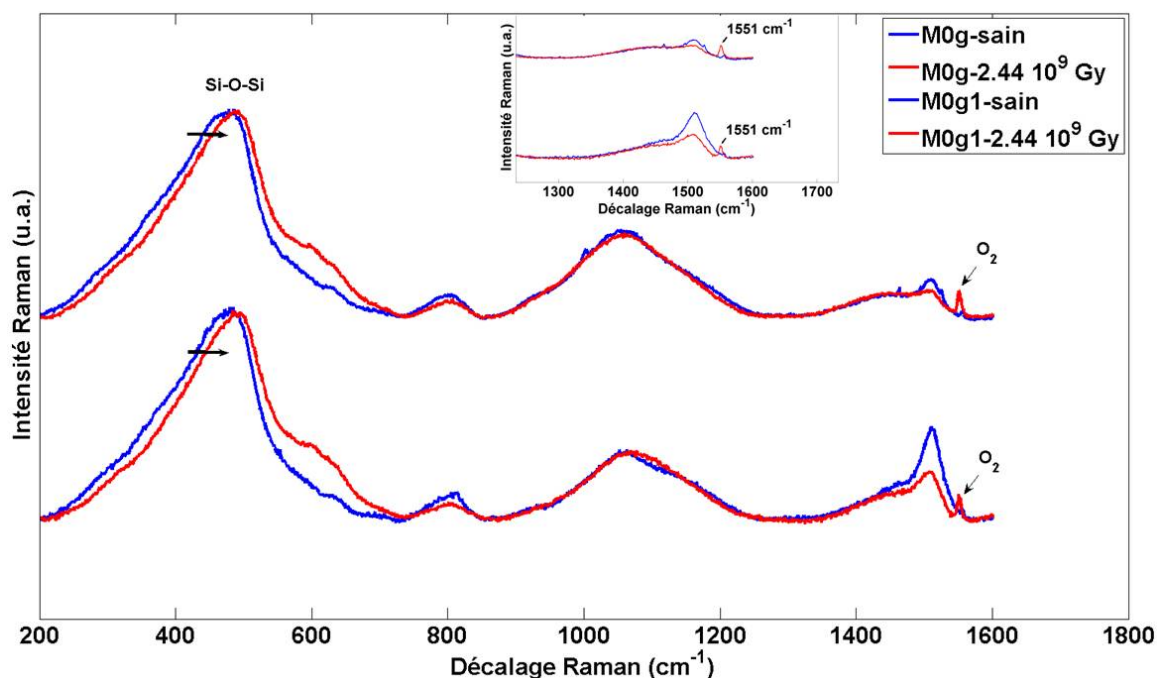


FIGURE 6.17 – Évolution des spectres Raman des verres M0g et M0g1 après une irradiation aux électrons de $2.44 \times 10^9\text{ Gy}$. Une ligne de base a été retirée pour éliminer la contribution de la diffusion Rayleigh et les spectres sont normalisés à la raie à 480 cm^{-1} . Médaille : zoom sur la région $1300 - 1600\text{ cm}^{-1}$ mettant en évidence la présence d'un pic à 1551 cm^{-1} après irradiation.

être confondu avec le pic de l'O₂ de l'air et dépend fortement de la focalisation du microscope utilisé pour enregistrer les spectres Raman. L'évolution de ce pic avec la dose totale intégrée n'a donc pas été étudiée dans ce travail.

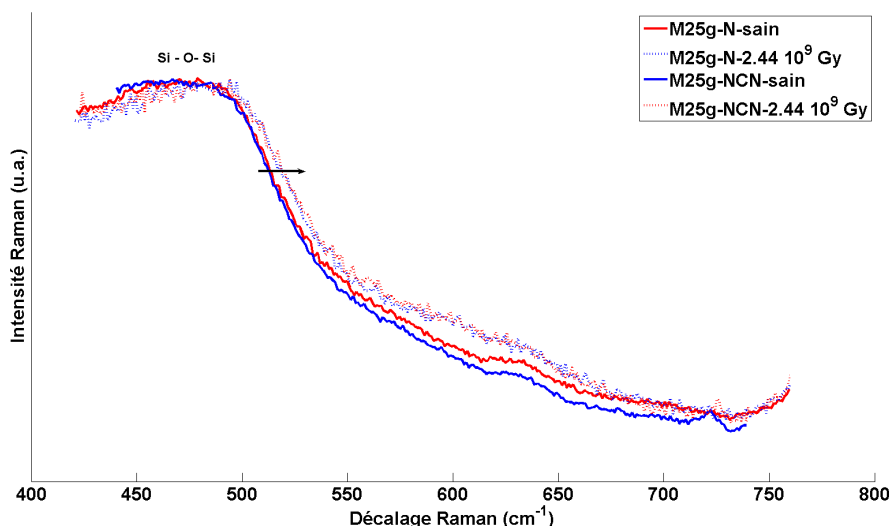


FIGURE 6.18 – Évolution de la bande Raman associée aux vibrations angulaires des liaisons Si-O-Si après une irradiation aux électrons de 2.44×10^9 Gy dans les échantillons M25g-N et M25g-NCN.

Les mêmes évolutions que celles observées dans les verres sont visibles sur les spectres Raman des verres résiduels des échantillons de la série Mxg-N. Le décalage de la bande à 480 cm^{-1} est illustré sur la figure 6.18 pour les échantillons M25g-N et M25g-NCN.

Dans ce paragraphe, nous avons étudié les évolutions structurales pour les fortes doses par spectroscopie Raman. La principale évolution est un décalage de la bande attribuée aux liaisons Si-O-Si vers les hautes fréquences, ce qui traduit une diminution de l'angle Si-O-Si. Nous allons à présent étudier l'évolution de la structure powellite sous excitation électronique.

6.2.B Dans la powellite

La figure 6.19 illustre l'évolution des pics principaux de la phase powellite dans la céramique CGdNa et la vitrocéramique M25g-N. Cette dernière est très faible, seul un faible élargissement des pics (de 4 % environ) est observé. Cela signifie donc que l'irradiation ne modifie pas significativement la structure powellite et que le désordre induit est très faible. De plus, l'élargissement est le même pour la céramique et pour la vitrocéramique.

Dans cette deuxième partie de chapitre, nous avons étudié les effets des excitations électroniques pour des doses supérieures ou égales à 10^9 Gy sur le verre résiduel et sur la structure powellite. Les modifications structurales ont principalement lieu dans la phase vitreuse et la présence de cristaux de powellite n'a pas d'impact particulier. La partie suivante contient des résultats préliminaires sur l'effet des fortes doses et fort

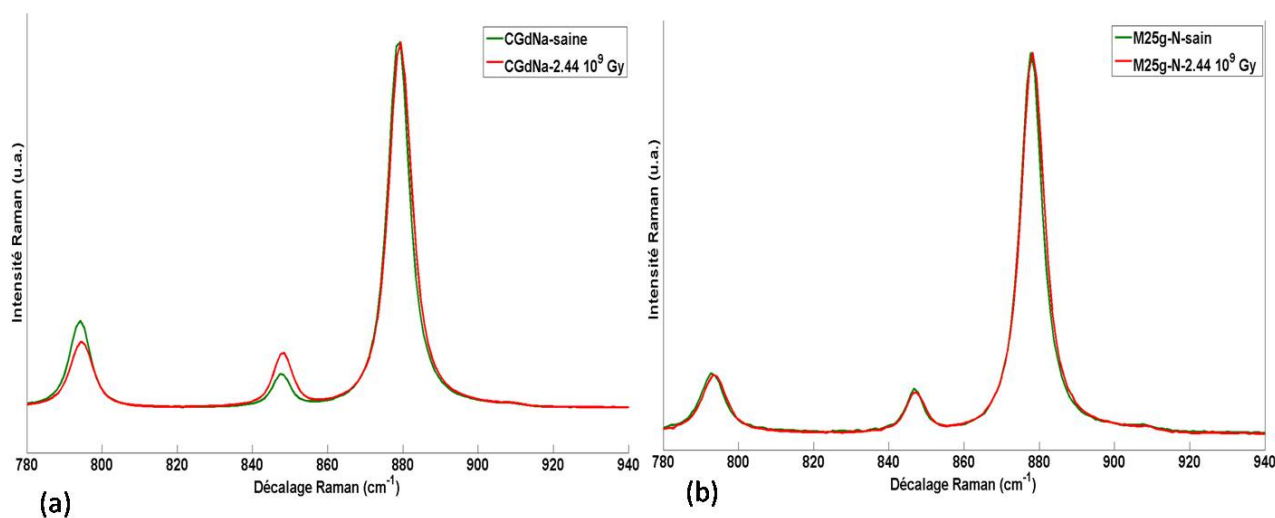


FIGURE 6.19 – Évolution des spectres Raman dans la région des pics principaux de la phase powellite après une irradiation aux électrons de 2.44×10^9 Gy. (a) Céramique CGdNa. (b) Échantillon M25g-N. Les spectres sont normalisés à la raie la plus intense.

débits de dose sur les cristaux de powellite dans quelques vitrocéramiques.

6.3 Évolution des cristaux de powellite sous faisceau MET

Lors d'observations par MET nous avons remarqué que certaines particules de powellite disparaissent pendant l'observation.

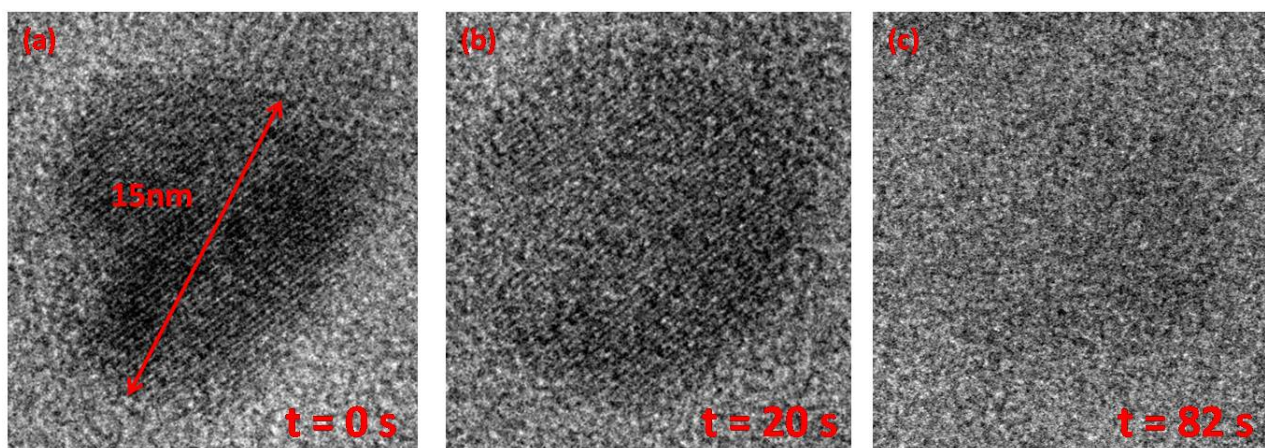


FIGURE 6.20 – Évolution sous faisceau MET d'une particule de powellite dans l'échantillon M15g.

Ce phénomène est illustré sur la figure 6.20. Des particules de powellite, dispersées dans l'échantillon M15g avec un diamètre de 15 nm environ, disparaissent en moins de 60 s sous le faisceau. Les électrons ont une énergie de 300 keV avec un débit de dose de 2×10^{11} Gy/s. Ces particules disparaissent donc après une dose de

1.2×10^{11} Gy. Une étude statistique permettrait de mieux analyser les conditions de disparition des particules. Cependant, le nombre de particules bien orientées pour faire de la haute résolution est faible et surtout il est difficile d'imager une particule avant qu'elle ne disparaisse.

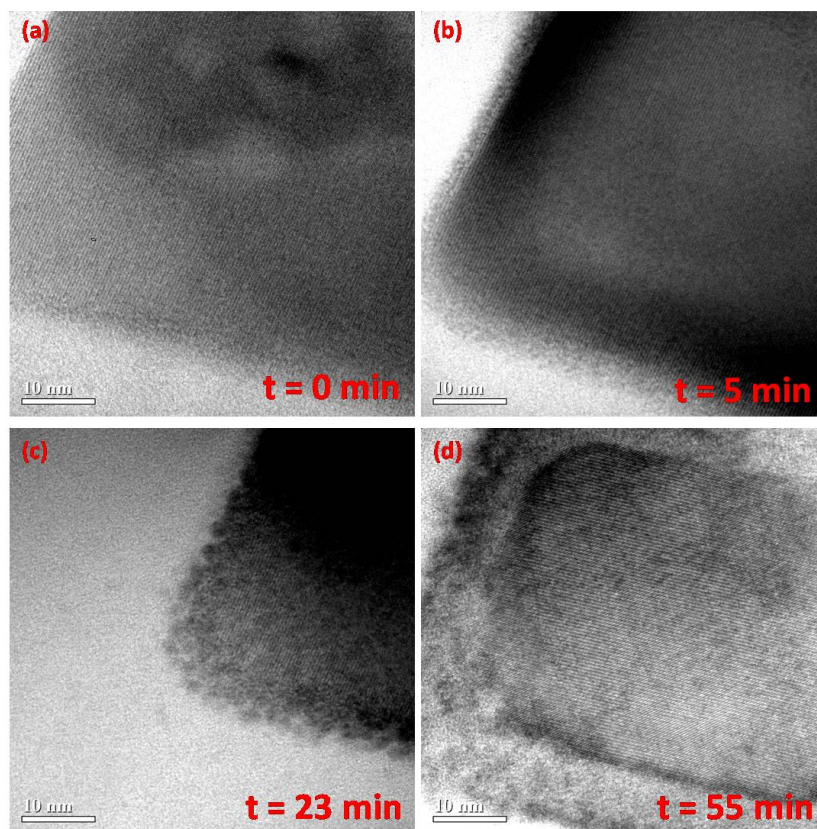


FIGURE 6.21 – Évolution sous faisceau MET d'une particule de powellite dans l'échantillon M15g-N.

Pour de plus grosses particules, avec des tailles de $70 \times 60 \text{ nm}^2$ environ, les bords ne sont plus cristallins après 5 min sous le faisceau, soit une dose de 6×10^{13} Gy. Cette évolution est illustrée sur les figures 6.21 et 6.22. Cette valeur est proche de la dose de 10^{13} Gy nécessaire à l'amorphisation d'une céramique powellite sous faisceau MET (cf. fig. 1.25 p. 45) [14]. Au cours de l'irradiation, la vitesse de disparition de la partie cristalline chute avec le temps, elle passe de 1 nm/min à 0.1 nm/min en 1 h 40 min.

Plusieurs processus peuvent expliquer l'évolution de ces particules, notamment une amorphisation suivie d'une dissolution ou une dissolution simple. Le fait que la particule commence à disparaître par le bord ne permet pas de départager les deux hypothèses. D'une part, si l'on suppose que le processus est un processus de dissolution, les échanges avec la matrice vitreuse se font à l'interface et la dissolution commence par les bords. D'autre part, si l'on considère que les particules sont des bipyramides à base carrée, l'épaisseur de la cristallite est beaucoup plus faible sur les bords (pour certaines coupes transversales seulement). Le rapport surface/volume est plus grand sur les bords qui pourraient donc s'amorphiser plus facilement que le centre. Nous ne pouvons donc pas savoir si l'amorphisation de la particule précède sa dissolution. La diminution de

la vitesse de dissolution/amorphisation pourrait être liée à la formation d'une interface protectrice en cours de dissolution ou à l'augmentation de l'épaisseur de la cristallite lorsque l'on s'approche de son centre.

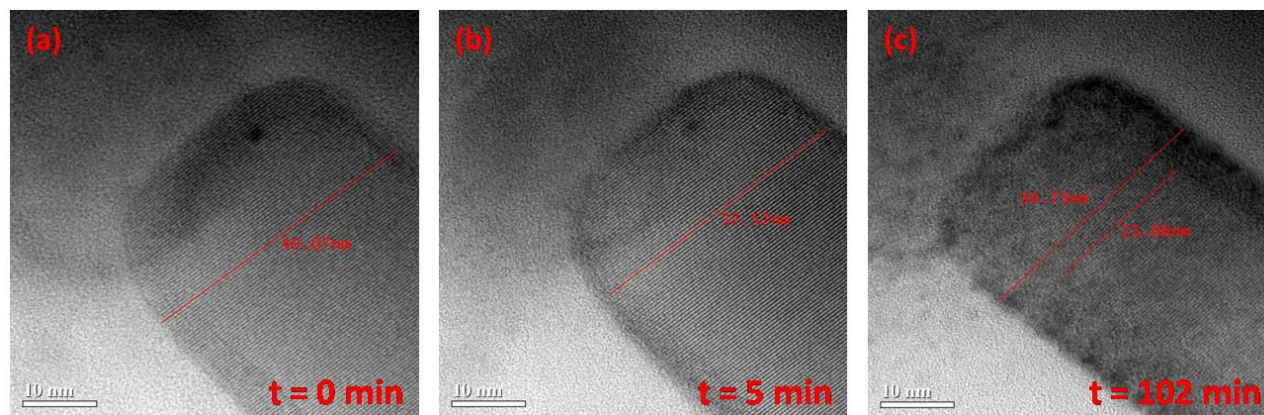


FIGURE 6.22 – Évolution sous faisceau MET d'une particule de powellite dans l'échantillon M15g-N.

Plusieurs particules ont été irradiées de la même manière. Il semble qu'à taille équivalente, elles ne réagissent pas toutes de la même façon. Certaines ne semblent pas évoluer après plus de 30 min sous le faisceau. Il se pourrait que l'orientation de la particule par rapport au faisceau joue un rôle important comme c'est le cas pour les changements structuraux sous irradiations aux ions lourds (cf. § 1.3.C.2 p. 44) [15]. Malheureusement, nous ne disposons pas d'assez de statistiques pour conclure sur ce point. Les évolutions sous faisceau MET peuvent donner des informations intéressantes sur le comportement des phases cristallines. Cependant, les conditions d'irradiation sont très différentes des conditions d'irradiation par le faisceau d'électrons issus de SIRIUS. Par exemple, le débit de dose est de huit ordres de grandeur supérieur.

Les résultats présentés dans cette partie montrent que les cristaux de powellite résistent relativement bien à des excitations électroniques et à de forts débits de doses. Cette résistance dépend de nombreux paramètres, notamment de la taille et de l'orientation de la particule par rapport au faisceau. Des analyses plus complètes pourraient donner des informations intéressantes.

Discussion du chapitre 6

Dans ce chapitre, nous avons analysé les évolutions structurales et la création de défauts ponctuels sous excitation électronique dans la gamme de doses 10^7 - 2.44×10^9 Gy. Quelques points méritent d'être discutés par rapport aux résultats de la littérature. Dans un premier temps, nous discuterons des évolutions structurales et particulièrement de l'évolution des espèces Q^n . Puis, nous discuterons de l'évolution des environnements des espèces Gd^{3+} et Mo^{5+} sous irradiation électronique.

Dans le paragraphe 6.2, nous avons montré que la bande associée aux espèces Q^n n'est pas modifiée de façon significative et ce même après une dose de 2.44 GGy. D'une part, les études de Boizot et al. [16] ont

mis en évidence une augmentation significative du rapport Q^3/Q^2 dans des verres à 4 oxydes (SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - ZrO_2) pour des doses similaires à celles utilisées dans ce travail. L'augmentation du rapport Q^3/Q^2 traduit une polymérisation du réseau vitreux qui pourrait être liée à la migration d'alcalins sous excitation électronique. D'autre part, la complexification de ce verre à 4 oxydes avec un ajout de Al_2O_3 et CaO (verres à 5 et 6 oxydes) entraîne une diminution importante de la variation du rapport Q^3/Q^2 . Les ions Ca^{2+} pourraient donc être responsables de l'inhibition de la polymérisation. En effet, les ions Ca^{2+} en position de modificateurs de réseau sont moins mobiles que les ions Na^+ en raison de leur charge plus élevée. La teneur importante en CaO permettrait donc d'expliquer les variations très peu significatives de la proportion des espèces Q^n dans les verres et les verres résiduels élaborés lors de cette thèse.

Dans le paragraphe 6.1.C.2, les analyses par RPE montrent que la proportion entre les deux sites d'ions Gd^{3+} dilués dans le verre n'évolue pas avec l'augmentation de la dose totale intégrée. Cependant, une étude similaire sur un verre à 5 oxydes dans le système SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Na_2O - ZrO_2 met en évidence une augmentation de la proportion d'ions Gd^{3+} en position de formateur de réseau [4, 16]. Cette évolution pourrait être liée à une diminution de coordinence sous excitation électronique associée à la migration d'ions alcalins et oxygène. Le fait que la proportion entre les deux sites des ions Gd^{3+} dilués dans le verre ne varie pas, pourrait donc s'expliquer par une faible migration des ions alcalins. Ce qui est en accord avec les observations Raman qui montrent que la proportion des espèces Q^n ne varie pas.

Dans le paragraphe 6.1.C.2, nous avons également mis en évidence l'apparition d'une raie à $g = 1.95$ dès la dose de 10^7 Gy dans les échantillons contenant du molybdène. Cette contribution au spectre RPE n'étant pas observée dans les échantillons ne contenant pas de molybdène (M00 ou M0g), elle pourrait donc être attribuée à des ions Mo^{5+} provenant de la réduction directe d'ions Mo^{6+} . Ce processus de réduction serait le plus probable car cette raie apparaît dès la dose de 10^7 Gy. D'après la littérature, les ions Mo^{6+} dilués dans les verres aluminoborosilicatés sont en coordinence 4 sous formes d'entités MoO_4^{2-} [17–19]. Ainsi, nous pouvons supposer que les ions Mo^{5+} obtenus par réduction sous excitation électronique pour les faibles doses sont en coordinence 4. Pour des doses plus fortes, l'environnement des ces ions Mo^{5+} évoluerait vers un environnement similaire à celui des ions Mo^{5+} présents dans les verres après synthèse chimique. Le fait que les deux raies RPE n'aient pas le même facteur g moyen pourrait être lié à une différence de coordinence. Nous pourrions, par exemple, imaginer pour le site chimique une coordinence de 3 sous formes d'entités MoO_3^- et une coordinence de 4 au sein d'entités MoO_4^- pour les ions Mo^{5+} créés sous irradiation.

La comparaison des évolutions structurales observées dans les verres et vitrocéramiques de ce travail tend à montrer que la polymérisation du réseau vitreux et la migration des alcalins sous excitation électronique ne sont pas significatives. Ceci pourrait en grande partie être lié à la présence de CaO dans la composition.

Conclusions du chapitre 6

Ce chapitre regroupe les évolutions sous excitation β des processus de création de défauts ponctuels (RPE) et des évolutions structurales (Raman) dans les verres, céramiques et vitrocéramiques développés dans ce travail de thèse. Les points principaux à retenir sont les suivants :

- Les défauts ponctuels paramagnétiques stables sont créés dans le verre résiduel et leur quantité dépend très fortement de la composition du verre, notamment des teneurs en MoO_3 et TR_2O_3 . Les éléments Mo et TR sont des pièges à électrons efficaces qui consomment les excitons créés par l'irradiation β .
- Dans la gamme de dose 10^7 - 2.44×10^9 Gy, peu d'évolutions structurales sont observées dans les verres résiduels. L'angle des liaisons Si-O-Si diminue après irradiation mais aucune évolution sur la polymérisation du réseau vitreux n'est observée.
- La structure de la powellite n'est pas affectée par les irradiations β de 2.44×10^9 Gy (débit de 5 kGy/s). Des irradiations sous faisceau MET mettent en évidence une dissolution/amorphisation pour des doses supérieures à 10^{13} Gy (débit de 0.2 TGy/s).

Références

- [1] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas. Radiation induced paramagnetic centres in nuclear glasses by EPR spectroscopy. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 141 :580 – 584, 1998.
- [2] P. Lombard. *Étude de l'environnement et des propriétés optiques des ions Ti^{3+} formés sous irradiation ionisante dans les verres d'oxyde*. PhD thesis, École Polytechnique, ParisTech, 2009.
- [3] E. Malchukova, B. Boizot, G. Petite, and D. Ghaleb. Effet of Sm-, Gd-codoping on structural modifications in aluminoborosilicate glasses under β -irradiation. *J. Non-Crist. Solids*, 354 :3592–3596, 2008.
- [4] E. Malchukova, B. Boizot, D. Ghaleb, and G. Petite. β -Irradiation effects in Gd-doped borosilicate glasses studied by EPR and Raman spectroscopies. *J. Non-Crist. Solids*, 352 :297–303, 2006.
- [5] E. Malchukova and B. Boizot. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses under ionizing radiation. *Mat. Res. Bull.*, 45 :1299 – 1303, 2010.
- [6] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas. Dose, dose rate and irradiation temperature effects in β -irradiated simplified nuclear waste glasses by EPR spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*, 283 :179 – 185, 2001.
- [7] F.Y. Olivier, B. Boizot, D. Ghaleb, and G. Petite. Raman and EPR studies of β -irradiated oxide glasses : The effect of iron concentration. *J. Non-Cryst. Solids*, 351 :1061 – 1066, 2005.
- [8] B. Boizot, F.Y. Olivier, G. Petite, and D. Ghaleb. Blocking of alkaline migration under ionizing irradiation in Cr-doped oxide glasses. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 266 :2966 – 2970, 2008.
- [9] F. Olivier. *Influence du dopage par certains éléments de transition sur les effets d'irradiation dans des verres d'intérêt nucléaire*. PhD thesis, École Polytechnique, ParisTech, 2006.
- [10] E. Malchukova, B. Boizot, G. Petite, and D. Ghaleb. Optical properties and valence state of Sm ions in aluminoborosilicate glass under β -irradiation. *J. Non-Cryst. Solids*, 353 :2397 – 2402, 2007.
- [11] F.L. Galeener. Planar rings in glasses. *Solid State Commun.*, 44 :1037–1040, 1982.
- [12] F. L. Galeener. Planar rings in vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids*, 49 :53 – 62, 1982.
- [13] N. Ollier, B. Boizot, B. Reynard, D. Ghaleb, and G. Petite. β -irradiation in borosilicate glasses : the role of the mixed alkali effect. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 218 :176 – 182, 2004.
- [14] J. V. Crum, B.J. Riley, L.R. Turo, M. Tang, and A. Kossoy. Summary report : Glass-ceramic waste forms for combined fission products. Technical report, U.S. Department of Energy Waste Form Campaign, 2011.
- [15] C. Mendoza. *Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées terres rares. Application au comportement à long terme des matrices de confinement des déchets nucléaires*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2010.
- [16] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard, and G. Calas. Raman study of β - irradiated glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 243 :268–272, 1999.
- [17] C. Cousi, S. Schuller, and F. Bart. Séparation de phases macroscopique et cristallisation dans un verre de silicates contenant du molybdène. *Matériaux 2002 meeting, France*, 2002.

- [18] C. Cousi, F. Bart, and J. Phalipou. Cristallisation dans les verres de silicates contenant du molybdène et du phosphore. *J. Phys IV France*, 118 :79–83, 2004.
- [19] N. Henry, P. Deniard, S. Jobis, R. Brec, C. Fillet, F. Bart, A. Grandjean, and O. Pinet. Heat treatment versus microstructure in molybdenum-rich borosilicates. *J. Non-Cryst. Solids*, 333 :199–205, 2004.

Discussion Générale

Dans un premier temps, nous allons discuter de l'intérêt de l'analyse de matériaux modèles pour l'étude de l'influence de l'auto-irradiation. Puis, nous aborderons l'intérêt des irradiations externes aux électrons pour appréhender les évolutions sous auto-irradiation de matrices vitrocéramiques. Enfin, nous présenterons l'intérêt de la phase powellite comme phase de confinement d'actinides mineurs.

Les nombreuses études de verres nucléaires simplifiés ont toujours montré que la complexification de la matrice vitreuse limite les évolutions sous irradiation. En effet, la complexification permet au système de se relaxer plus facilement et donne des degrés de liberté supplémentaires, ce qui permet de mieux accommoder les contraintes apportées par l'irradiation. Dans le cas des verres, l'étude de matériaux simplifiés représente donc un cas enveloppe. Pour les vitrocéramiques, trop peu d'études d'évolutions sous irradiation sont disponibles pour tirer les mêmes conclusions. De plus, dans le cas de matériaux multiphasés, il est nécessaire de prendre en compte les interactions entre les phases ainsi que leurs différences de comportement. Le comportement sous auto-irradiation de vitrocéramiques est très complexe puisque qu'il faut également considérer les coefficients de partage des radionucléides entre le verre et les phases cristallines. C'est pourquoi la simulation de l'auto-irradiation est bien plus délicate que dans le cas des verres homogènes. L'étude de matériaux modèles sous rayonnements ionisants est donc un outil pour mieux comprendre les phénomènes d'interactions entre les phases, mais ne permet pas de prévoir le comportement dans des conditions de stockage réelles. En revanche, l'étude des processus de formation des phases cristallines dans les matériaux modèles peut permettre de mieux comprendre les processus de cristallisation impliqués dans le cas de matériaux plus complexes.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, plusieurs techniques sont utilisables pour simuler l'auto-irradiation des matrices de confinement de déchets nucléaires. Parmi les méthodes ne nécessitant pas de travailler en cellule blindée, les irradiations externes par faisceaux de particules chargées sont des méthodes très utilisées. Lors d'une désintégration α , plus de 90 % de l'énergie est dissipée sous forme d'interactions électro-niques. Cependant, les évolutions des propriétés macroscopiques (dureté, gonflement, module de Young) lors de l'auto-irradiation sont généralement associées aux désintégrations α et plus particulièrement aux déplacements

atomiques créés par le noyau de recul. Cependant, l'attribution de la part des interactions électroniques et des interactions balistiques n'est pas évidente. Expérimentalement, il est impossible de simuler les interactions balistiques seules. En effet, lors d'irradiations aux ions lourds, les interactions électroniques dominent sur le début du parcours puis les interactions balistiques entrent en jeu. De plus, dans la zone d'arrêt des ions, d'importantes modifications peuvent avoir lieu du fait de leur implantation, et leur étendue n'est bien souvent que très peu prise en compte.

La phase choisie pour cette étude est la phase powellite de composition nominale CaMoO_4 . La raison principale est liée à sa capacité à incorporer l'élément Mo. Qu'en est-il de l'incorporation d'actinides mineurs trivalents et de ses propriétés pour le confinement de déchets nucléaires? Dans ce travail, le taux maximum de substitution dans la structure powellite est de 25 % sur le site Ca dans des vitrocéramiques complexes. À notre connaissance, aucune étude sur des phases powellite dopées en radioéléments n'a été réalisée. Il est donc difficile de connaître leurs comportements sous auto-irradiation. Néanmoins, l'étude par irradiations externes montre que la structure powellite reste cristalline même après 10 dpa (ions lourds) [1] et s'amorphise pour des doses proches de 10^{13} Gy [2]. Il semblerait donc que cette phase résiste bien à l'amorphisation. Cependant les irradiations aux ions créent du désordre dont les conséquences sur les propriétés macroscopiques ne sont pas bien connues (gonflement notamment). Ce n'est pas parce que la phase powellite ne s'amorphise pas sous irradiation que son gonflement est faible. Ce dernier point est primordial pour évaluer le comportement de vitrocéramiques riches en powellite en conditions de stockage. L'association des phases powellite (CaMoO_4) et apatite ($\text{TR}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) pourrait être très intéressante du point de vue de l'insertion du molybdène et des actinides mineurs trivalents. Cependant, la phase apatite est connue pour s'amorphiser dès 0.2 dpa [3] et pour entraîner des fissurations dans des vitrocéramiques sous auto-irradiation [4]. Des études sur les effets de la taille des cristaux sur la résistance à la fissuration sous auto-irradiation sont donc nécessaires.

Ce travail de thèse apporte donc quelques pierres à l'édifice, mais l'étude des effets de l'auto-irradiation est très complexe et nécessite d'être approfondie. La partie suivante résume les résultats de ce travail et donne quelques perspectives à explorer.

Références

- [1] C. Mendoza. *Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées terres rares. Application au comportement à long terme des matrices de confinement des déchets nucléaires*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2010.
- [2] J. V. Crum, B.J. Riley, L.R. Turo, M. Tang, and A. Kossoy. Summary report : Glass-ceramic waste forms for combined fission products. Technical report, U.S. Department of Energy Waste Form Campaign, 2011.

- [3] N. Chouard. *Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [4] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T.D. de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, and S.J. Zinkle. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *J. Mater. Res.*, 13 :1434–1484, 1998.

Conclusions Générale et perspectives

Conclusion Générale

Cette étude a permis de développer des vitrocéramiques capables d'incorporer jusqu'à 5.5 %mol en MoO_3 , tout en restant homogènes à l'échelle macroscopique. La variété de microstructure des échantillons a été obtenue grâce à une diversité dans les compositions chimiques, essentiellement avec les teneurs en MoO_3 et Gd_2O_3 , et à la mise au point de différents traitements thermiques.

L'étude des échantillons obtenus par coulée sur plaque par des techniques de microscopie électronique (MEB, MET et STEM) a mis en évidence un phénomène de séparation de phase liquide-liquide pour des teneurs en MoO_3 supérieures ou égales à 2.5 %mol. Ce qui se traduit par la présence de globules cristallisés constitués essentiellement de la phase powellite CaMoO_4 . Plusieurs populations de nanoparticules riches en powellite sont formées, l'une avec des diamètres inférieurs à 50 nm et l'autre avec des diamètres de quelques centaines de nanomètres.

Le phénomène de séparation de phase, lié au molybdène, est fortement inhibé par l'ajout de terres rares comme le gadolinium ou le néodyme. Dans des échantillons contenant 2.5 %mol en MoO_3 , l'ajout de 2 %mol en Gd_2O_3 ou Nd_2O_3 suffit pour supprimer la cristallisation de la phase powellite. De plus, cette inhibition s'accompagne d'une séparation de phase spinodale dans le verre résiduel. Deux sous réseaux vitreux, l'un riche en éléments Mo, TR et Ca et l'autre riche en élément Si, sont alors formés. Notre étude n'a pas permis de localiser les éléments B, Na et Al mais d'après la littérature, il est fort probable que le bore soit impliqué dans ce phénomène de séparation de phase et se trouve dans le réseau riche en terres rares.

La majorité des échantillons obtenus par les traitements thermiques optimisés dans ce travail sont des vitrocéramiques ne contenant qu'une seule phase cristallisée, la powellite, répartie de façon homogène en volume. Pour obtenir des cristaux de powellite de taille homogène, formés à partir des deux populations de globules de phase séparée, il est nécessaire d'utiliser une température de nucléation relativement élevée (entre 750 et 820 °C). Des traitements avec une phase à haute température (supérieure à 1000°C), sont nécessaires pour obtenir la croissance des cristaux de powellite. Cependant, ils entraînent une dissolution importante des plus

petits cristaux de powellite. C'est pourquoi nous avons développé un traitement complexe pour "récupérer" les cristaux dissous après la phase de croissance afin d'avoir une composition de verre résiduel constante.

Aucune des techniques utilisées pour caractériser les vitrocéramiques n'a mis en évidence la présence de la phase Na_2MoO_4 réhibitoire pour le confinement des déchets nucléaires. De plus, cette phase est absente quel que soit le profil thermique utilisé. la composition de base choisie dans ce travail est donc très résistante par rapport à sa cristallisation.

Les processus de cristallisation de la phase CaMoO_4 sont complexes et dépendent fortement de la composition du verre parent. Plusieurs morphologies de cristaux ont été observées, parmi lesquelles des dendrites à section cruciforme et des bipyramides à base carrée. Les conditions d'apparition des différentes morphologies sont complexes et n'ont pas pu être élucidées. De même, la composition des cristaux de powellite est très variable et dépend fortement de la composition du verre parent. Les analyses spectroscopiques et chimiques laissent penser que les cristaux de powellite formés dans les vitrocéramiques riches en terres rares ont une composition du type $\text{Ca}_{1-2x}\text{TR}_x\text{Na}_x\text{MoO}_4$. Le taux de substitution maximum obtenu dans ce travail est de 25 % sur le site Ca grâce à un codopage Nd/Gd et à la complexification du verre parent.

L'étude de la création de défauts ponctuels et des évolutions structurales sous excitation électronique montre que la présence de cristaux de powellite n'a aucune incidence sur les effets de l'irradiation. Les défauts ponctuels paramagnétiques stables sont créés dans le verre résiduel, et leur quantité dépend très fortement de la composition du verre, notamment des teneurs en MoO_3 et TR_2O_3 . Les éléments Mo et TR sont des pièges à électrons efficaces qui consomment les excitons créés par l'irradiation β . Dans la gamme de dose 10^7 - 2.44×10^9 Gy, peu d'évolutions structurales sont observées dans les verres résiduels. L'angle des liaisons Si-O-Si diminue après irradiation mais aucune évolution de la polymérisation du réseau vitreux n'est observée. La structure de la powellite n'est pas affectée par les irradiations β de 2.44×10^9 Gy (débit de 5 kGy/s).

L'ensemble des résultats présentés dans ce travail montre que les processus de cristallisation de la phase powellite sont complexes et dépendent très fortement de la composition du verre parent. Le taux de partage des simulants d'actinides mineurs entre le verre et la phase cristalline est faible dans les matériaux modèles biphasés. Plusieurs perspectives, énoncées ci-dessous, sont envisageables pour améliorer la compréhension des processus impliqués dans l'insertion de terres rares dans la phase powellite et dans sa cristallisation.

Perspectives

Les perspectives à ce travail peuvent être regroupées en quatre axes :

- Certaines compositions développées dans ce travail méritent une analyse plus approfondie. Par exemple, l'étude après traitements thermiques des échantillons M25g2 et M25Nd2 permettrait de savoir quelles phases cristallisent et avec quelle distribution. De plus, cela permettrait d'avoir plus d'informations sur l'effet de l'augmentation de la teneur en terre rare dans le verre parent sur l'insertion sur le site du calcium

de la powellite. Il serait également intéressant d'étudier la tendance à la décomposition spinodale dans des verres riches en terres rares et molybdène (plus de 2 %mol) en fonction de la teneur en bore. Ceci permettrait de déterminer dans le diagramme B_2O_3 - TR_2O_3 - MoO_3 , les conditions permettant d'inhiber la cristallisation de la phase powellite sans qu'une décomposition spinodale ait lieu dans le verre résiduel. De plus, les effets de la séparation de phase du verre sur la résistance à l'irradiation et à la lixiviation sont peu connus, il est donc important de prendre en compte ce phénomène dans le cas du confinement de déchets nucléaires.

- L'étude plus approfondie des effets de la complexification de la composition du verre parent serait très importante pour deux raisons. D'une part, la complexification favorise la cristallisation de la phase apatite $TR_8Ca_2(SiO_4)_6O_2$ en plus de la phase powellite. D'autre part, elle permet d'augmenter de manière significative la proportion de terres rares (simulants d'actinides trivalents) dans les phases cristallines, ce qui permet de profiter du concept de double barrière de confinement offert par les matrices vitrocéramiques. Néanmoins, il devient alors primordial d'étudier les effets de l'auto-irradiation sur une matrice triphasée contenant des petits cristaux de powellite et d'apatite. En effet, les comportements de ces deux phases pourraient être très différents et entraîner des évolutions néfastes d'un point de vue du stockage.
- Une meilleure exploitation des techniques utilisées dans ce travail ou la mise en place de nouvelles analyses pourraient être envisagées. Il serait, par exemple, très intéressant de mieux pouvoir exploiter le couplage DRX/Raman pour comprendre l'insertion des terres rares trivalentes dans la structure powellite. En effet, nous avons montré qu'il existe une signature sur le spectre Raman correspondant à l'insertion de terres rares et de sodium dans $CaMoO_4$. Une analyse quantitative approfondie des diffractogrammes par analyse Rietveld permettrait d'obtenir le taux de dopage moyen des cristaux de powellite. Les principaux avantages de cette technique, comparée à des analyses chimiques, sont d'avoir plus de statistiques et de pouvoir étudier des vitrocéramiques avec des cristaux nanométriques. Des expériences sur des céramiques de référence, dopées à des teneurs plus importantes que celles étudiées dans ce manuscrit, sont en cours (collaboration avec le CEA/DEN/SRMA D. Gosset). D'autres techniques, comme l'EXAFS ou la RPE pulsée pourraient également être utilisées pour mieux comprendre les interactions entre les ions molybdène et les ions terres rares dans le verre. Le couplage d'analyses par microscopie électronique et par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) pourrait permettre de mieux comprendre le rôle du bore dans l'apparition de la décomposition spinodale des verres résiduels.
- Dans ce travail, l'étude de l'influence de l'irradiation est de loin insuffisante pour valider le comportement de ce type de vitrocéramiques en condition de stockage des déchets. Des approches plus proches des conditions réelles sont nécessaires par un dopage en radioéléments et une étude approfondie de l'influence des microfissures sur la durabilité chimique.

Communications et publications :

Communications orales :

- T. Taurines et B. Boizot, International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, Yichang, China (septembre 2012).
- T. Taurines et B. Boizot, Glass and Optical Materials Division annual meeting, Savannah, États-unis (mai 2011).
- T. Taurines et B. Boizot, European Material Research Society Conference, Nice, France (mai 2011).

Communications par affiche :

- T. Taurines et B. Boizot, Atalante, Montpellier, France (septembre 2012).
- T. Taurines et B. Boizot, Matériaux 2010, Nantes, France (octobre 2010).
- T. Taurines et B. Boizot, Non Crystalline Materials 11, Paris, France (juillet 2010).

Articles :

- T. Taurines and B. Boizot. Microstructure of powellite-rich glass-ceramics : a model system for high level waste immobilization. J. Am. Ceram. Soc., 95 :1105 - 1111, 2012.
- T. Taurines and B. Boizot. Synthesis of powellite-rich glasses for high level waste immobilization. J. Non-Cryst. Solids, 357 :2723 - 2725, 2011.

Ces articles sont reproduits ci-dessous :

Microstructure of Powellite-Rich Glass-Ceramics: A Model System for High Level Waste Immobilization

Tatiana Taurines[†] and Bruno Boizot

Laboratoire des Solides Irradiés, UMR 7642 CEA-CNRS-Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

In this study, we synthesized glass-ceramics from glasses in the system $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ by various heat treatments. Glass-ceramics contain only one crystalline phase in the bulk: powellite (CaMoO_4). The influence of molybdenum and rare earth contents on powellite crystallization was studied using SEM and XRD. Heat treatments were optimized to lead to a wide range in size and concentration of powellite. Moreover, the molybdenum content left in residual glasses, calculated using XRD quantitation, showed that the residual glasses have a similar composition for a given Gd_2O_3 content after heat treatments. This work had led to the synthesis of two phase glass-ceramics with constant borosilicate glass matrices and powellite crystals with controlled sizes and concentrations.

I. Introduction

VITRIFICATION is a worldwide process used to immobilize high and long-lived radionuclides. Up to now, glasses are the most employed matrices as they have demonstrated their durability with respect to self-irradiation damages¹ and corrosion in repository conditions.^{2,3} New materials have been studied in the last decade for specific purposes, such as increasing the waste loading or increasing the amount of poorly soluble elements like Mo and rare earth elements. Ceramics, like apatites or zirconolite,^{4,5} were studied for specific elements immobilization. Despite very good immobilization properties, no industrial applications were developed due to the high pressures needed for fabrication and segregation processes at grain boundaries. New systems considered for nuclear waste applications are glass-ceramics, because they combine the advantages of glass fabrication and the good immobilization properties of ceramics.⁶ Glass-ceramics can be obtained by appropriate compositions and/or heat treatments to favor crystallization.

Molybdenum is a nonradioactive fission product found in high level nuclear waste, which can lead to a phase separation during melt cooling. The separated phase, called “yellow phase,” can carry radioactive elements like ^{137}Cs , and has to be avoided for durability reasons. Molybdenum is usually found as Mo^{6+} in glasses with a low solubility (around 1 mol%), which depends on the glass composition. In aluminoborosilicate glasses, molybdenum usually crystallizes into CaMoO_4 (namely powellite) or Na_2MoO_4 phases, which can incorporate rare earth elements.⁷ For chemical durability reasons, sodium molybdates crystallization has to be avoided. To favor CaMoO_4 crystallization, various parameters play a key role. First, the cooling rate of the melt has a strong

influence on the composition and on the morphology of the crystallized phases.^{8,9} Moreover, the chemical composition of the glass also monitors the ratio between the phases CaMoO_4 and Na_2MoO_4 . In particular, the calcium and the boron contents have an important role on powellite crystallization.¹⁰ Recent studies also showed that the rare earth content plays a key role on molybdenum solubility in glass,⁸ and therefore on powellite crystallization. Increasing the rare earth content can also increase the Mo solubility.

Several studies were conducted on simplified nuclear glasses with various irradiation processes like swift heavy ions,¹¹ doping with radioelements,¹ or electron irradiation.¹² As far as electron irradiation is concerned, different works have shown significant structural changes in borosilicate glasses at integrated doses around 10^9 Gy. In addition to punctual defects creation processes, an increase of glass polymerization associated to molecular oxygen production is observed.^{13,14} These structural changes are explained by alkali migration under ionizing radiation.¹² However, to our knowledge, few studies have dealt with the influence of crystalline phases on the borosilicate glass matrix structural changes under ionizing radiation. In particular, different parameters like crystalline phase grains size (surface/volume ratio) and diffusion processes between glass and crystalline phases could influence alkali migration under ionizing radiation. All these parameters could strongly influence the irradiation damages in a glass-ceramic system. It is therefore very important to study two phase model materials with controlled grain size and concentration to understand the structural changes under ionizing radiation.

For that purpose, we synthesized molybdenum-enriched aluminoborosilicate glasses to study the CaMoO_4 crystallization and to obtain a simplified model for powellite-rich glass-ceramics. Heat treatments were performed to control the size and the distribution of powellite crystals. Crystallized phases in the bulk and on the surface were studied using X-ray diffraction (XRD). Crystals size distributions and morphologies were studied using scanning electron microscopy (SEM).

II. Experimental Methods

(1) Glass-Ceramics Preparation

For this study, we prepared glasses in the system: $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--CaO--Al}_2\text{O}_3$. Increasing amounts of MoO_3 are added, from 0.5 to 4.5 mol% to have a wide range in powellite concentration in the glass-ceramics. Gd_2O_3 is added at low and higher levels. At low content (0.15 mol%), Gd_2O_3 is used as a spectroscopic probe, and at higher content (1 mol%), it is also used as a trivalent minor actinide surrogate.

1. Series Mxg: $(0.9985\text{--}2x/100)(61.16 \text{ SiO}_2\text{--}16.28 \text{ B}_2\text{O}_3\text{--}12.85 \text{ Na}_2\text{O--}3.88 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{--}5.82\text{CaO}) - x \text{ CaO} - x \text{ MoO}_3 - 0.15 \text{ Gd}_2\text{O}_3$ (in mol%) with $x = 0, 0.5, 1.5, 2.5, 3.5$, and 4.5.
2. Series Mxg1: $\text{Mxg1 } (0.99\text{--}2x/100)(61.16 \text{ SiO}_2\text{--}16.28 \text{ B}_2\text{O}_3\text{--}12.85 \text{ Na}_2\text{O--}3.88 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{--}5.82\text{CaO}) - x \text{ CaO} - x \text{ MoO}_3 - 1 \text{ Gd}_2\text{O}_3$ (in mol%) with $x = 0, 0.5, 1.5, 2.5, 3.5$, and 4.5.

L. Pinckney—contributing editor

Manuscript No. 30245. Received September 02, 2011; approved November 16, 2011.

[†]Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: tatiana.taurines@polytechnique.edu

In the two series, CaO oxide was added in increasing amounts to the base glass composition to compensate the loss during powellite crystallization, and therefore to maintain a constant glass composition in all samples.

Parent glasses were prepared by mixing desired amounts of reagent grade SiO_2 , H_3BO_3 , Na_2CO_3 , Al_2O_3 , CaCO_3 , MoO_3 , and Gd_2O_3 . Each batch (~30 g) was melted at 1500°C for 3 h. After a first quenching on a copper plate and grinding, a second melting during 2 h was made to increase homogeneity. During the first melting, a plateau at 700°C during 4 h was made for decarbonation of Na_2CO_3 and CaCO_3 . Samples are then quenched onto a copper plate, and annealed at 500°C for 2 h to relieve internal stresses. Chemical analysis using Energy Dispersive X-ray analysis (EDX) of glasses showed that the final Na content is about 40% lower after the melting process, and other elements contents seemed to be unchanged (boron content was not measured).

(2) Heat Treatments

Two different crystallization methods (see Fig. 1) were investigated to control size and concentration of powellite phase inside glass-ceramics. As powellite crystallization is strongly dependent on cooling rates,^{7,9} all cooling stages are similar and are performed the same way. The nucleation temperature was chosen at 820°C according to literature^{15–17} and data were obtained using Differential Thermal Analysis (DTA). The growth temperature was chosen at 1050°C .

1. The first method consists in a long nucleation stage at 820°C during 110 h. Samples were introduced in a pre-heated furnace and quenched in air, and then annealed at 500°C for 2 h. This heat treatment is labeled N (for nucleation).
2. The second method consists in three stages: a short nucleation phase at 820°C during 2 h followed by a growth stage at 1050°C during 20 h and a long nucleation stage of 112 h. This heat treatment is labeled NG (for nucleation-growth).

The last nucleation stage of the second method was necessary to reach the same powellite concentration obtained during the first heat treatment. Indeed, as the dissolution temperature is close to the nucleation temperature,¹⁸ powellite is dissolved during the growth stage. Samples were annealed at 500°C for 2 h.

(3) Samples Characterization

Sample microstructure (morphology and size distribution of powellite phase) was investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM). For that purpose, glass slices were polished and Au coated, and micrographs were taken at (20 kV, 10 μA) using a Hitachi s-4800 (Tokyo, Japan) field emission

microscope. Complementary chemical analyses were also performed using EDX.

The XRD data were collected on powder samples (particle size $\leq 40\ \mu\text{m}$) at room temperature using a Panalytical (Almelo, The Netherlands) diffractometer in the Bragg–Brentano geometry with a Cu anti-cathode: $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54560\ \text{\AA}$), $\text{K}\alpha_2$ ($\lambda = 1.54439\ \text{\AA}$), (40 kV, 40 mA) and a linear detector. The angular range, 15° – 60° , was scanned in 0.02° steps with a minimum counting time of 90 s/step. Particular attention was paid to probe the same volume of powder for all samples during XRD measurements for quantitation. Indeed, to quantitate powellite in glass-ceramics, we made a calibration curve to link the area of powellite XRD peaks between 12° and 55° to the molar percentage of powellite in the glass-ceramics. For this purpose, various relative amounts of a Gd-doped powellite, whose composition was close to the powellite in glass-ceramics, were mixed with the ideal residual glass (which corresponds to the residual glass if all molybdenum is crystallized into powellite). We checked that preferred orientation biases were very weak. As there were errors made due to differences in chemical compositions, we checked our results using a second method: quantitative analysis with an internal standard as used in¹⁶ for example. We used chromium oxide as the standard and mixed it with glass-ceramic powder with a ratio of 10% in mass. The peak area is calculated by numerical integration after removal of the Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) contribution to XRD patterns attributed to the amorphous phase. The WAXS signal was fitted by a spline function. The analysis of Full Width at Half Maximum (FWHM) XRD peaks was performed on samples Mxg-N and Mxgl-N on XRD patterns with a very long counting time (1600 s/step) to have a good peak resolution. The FWHM was measured on the main peak (112).

III. Results

(1) Bulk Crystallization

(A) *XRD Analysis and Powellite Quantitation:* XRD patterns of glass-ceramics prepared by heat treatment N are depicted on Fig. 2. For the two series, powellite was the only phase identified in the bulk except for two samples M15gl-N and M45gl-N. Powellite XRD peaks were attributed in previous work.⁷ Moreover, two other phases were identified in the bulk: an unknown phase in M15gl-N and apatite rich in gadolinium $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{O}_{26}\text{Si}_6$ in M45gl-N (JCPDS 00-028-0212). Some residual peaks corresponding to surface phases were also identified on two patterns: M35g-N and M45g-N. To identify these peaks, XRD patterns were recorded with and without the surface layer (first 200 μm removed by polishing). The contribution of the residual peaks decreases sharply or even disappears after polishing [compare Figs. 2(left, b) and 8(a)]. These peaks correspond to the wol-

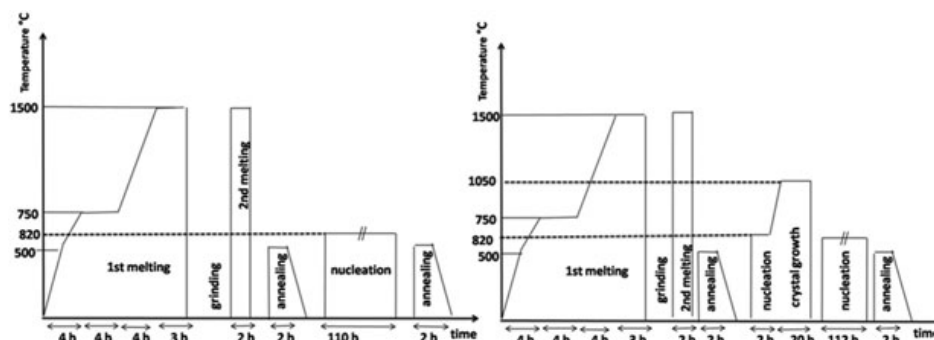


Fig. 1. Schemes $T = f(\text{time})$ showing the stages of the two heat treatments used for glass-ceramics preparation. All quenching phases were made into air, except after annealing (natural decrease of the furnace temperature). Left, the single-stage nucleation method. Right, the three-stage nucleation-growth method.

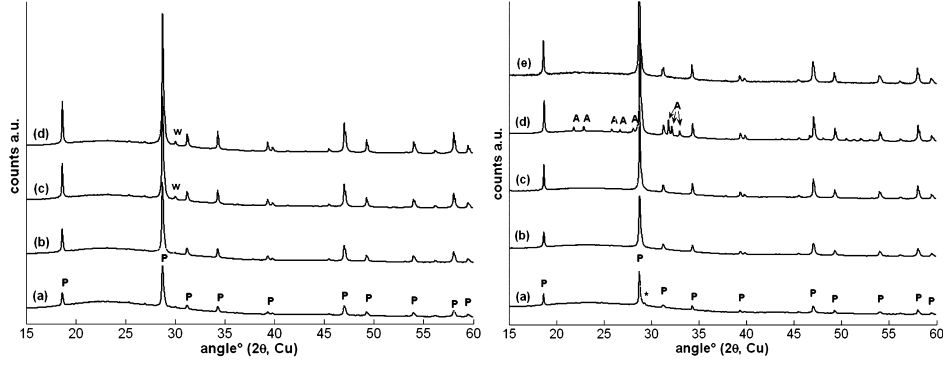


Fig. 2. XRD patterns of glass-ceramic bulks (the surface layer was removed by mechanical polishing before grinding). Left: M15g-N (a), M25g-N (b), M35g-N (c), M45g-N (d); right: M15g1-N (a), M25g1-N (b), M35g1-N (c), M45g1-N (d), M45g1-NG (e). P, powellite; W, wollastonite; A, apatite; *unknown phase

lastonite phase CaSiO_3 grown from the surface (more details are given later). Surface layers were polished, but some surface residuals were left due to the geometry and the small size of the samples. The increase of molybdenum content leads to an increase of powellite XRD peaks area and therefore to the increase of powellite content in the glass-ceramics. Besides, the powellite quantity detected using XRD in the series Mxg1 is lower than in the series Mxg at same molybdenum content.

The same trend is observed for the samples prepared using heat treatment NG. Indeed, only powellite phase was observed in the bulk for all samples even for the sample M45g1-NG [see Fig. 2(right, e)]. It seems that the stage at 1050°C prevents Gd-apatite crystallization in bulk. Nevertheless, the threshold to have powellite crystallization in the bulk (see Table I) is different for the two heat treatments. It seems that for $[\text{MoO}_3] = 0.5 \text{ mol\%}$, the growth phase at 1050°C blocks the crystallization of powellite needles in the bulk, as no peaks attributed to powellite are observed even for long counting times. In this work, the various heat treatments considered with different cooling rates and growth temperatures always led to powellite crystallization. We can therefore conclude that the glass chemical composition or the heat treatments chosen in this work prevents the sodium molybdates phase crystallization.

The FWHM evolutions of samples Mxg-N and Mxg1-N are presented on Fig. 3. FWHM of the main powellite peak [reflection (112)] was calculated by fitting the raw data. The FWHM decreases with increasing the molybdenum content for the two series, except for one sample M15g1-N. It also

seems that crystals in the Mxg1-N series are slightly smaller than in the Mxg-N series (for $[\text{Mo}] \geq 2.5 \text{ mol\%}$). Using the Scherrer formula, the coherent domain size in the direction perpendicular to the plane (112) can be deduced. This size ranges from around 75 to 140 nm for the biggest crystals (in M45g-N).

Peak area analysis gives us further information to study the molybdenum and the gadolinium content influences on powellite crystallization. Moreover, the residual glass compositions are important in our study, because for one set of glass-ceramics, we need a similar residual glass to study the influence of β -irradiation damages. Indeed, we want to analyze the influence of concentration and size distribution of powellite on irradiation damages. For the main part of the samples, chemical analysis is difficult or even unfeasible because powellite crystals are submicrometric or too close to one another. Therefore, we used quantitative analysis using XRD.

First, we can compare the relative quantity of powellite detectable using X-ray diffraction measurements [see Fig. 4(a)]. The peak area of as-quenched samples and the maximum reachable with the initial Mo content are plotted to illustrate the efficiency of heat treatments used in this work. The peak areas are very similar between the two heat treatments for a given Gd_2O_3 content, and so, we can deduce that the Mo amount left in the residual glass is similar, and then that the residual glass compositions are also similar. Indeed, our glass compositions were calculated to have the same residual glass if the same quantity of powellite crystallizes. However, it is obvious that samples with a high content

Table I. Summary of Bulk and Surface Crystallization in Mx Glass-Ceramics

Set	Mo threshold [†]	Morphology of bulk powellite	Phase in bulk [‡]	Phase on the surface [‡]
Mxg-N	0.5 mol%	$[\text{MoO}_3] = 0.5 \text{ mol\%}$ dendrites $[\text{MoO}_3] \geq 1.5 \text{ mol\%}$ bipyramids	Powellite	Wollastonite ++ Cristobalite +
Mxg-NG	1.5 mol%	$[\text{MoO}_3] \geq 1.5 \text{ mol\%}$ bipyramids	Powellite	Cristobalite ++ Wollastonite +
Mxg1-N	0.5 mol%	$[\text{MoO}_3] = 0.5 \text{ mol\%}$ unobserved $[\text{MoO}_3] = 1.5 \text{ mol\%}$ cross-shaped needles $[\text{MoO}_3] \geq 2.5 \text{ mol\%}$ bipyramids	$[\text{MoO}_3] = 1.5 \text{ mol\%}$ powellite, unknown phase rich in Si, Ca and Gd [§] $[\text{MoO}_3] \leq 3.5 \text{ mol\%}$ powellite $[\text{MoO}_3] = 4.5 \text{ mol\%}$ powellite, apatite	Unknown phase rich in Si, Ca and Gd [§] ++ Cristobalite +
Mxg1-NG	1.5 mol%	$[\text{MoO}_3] = 1.5 \text{ mol\%}$ cross-shaped needles and globules $[\text{MoO}_3] \geq 2.5 \text{ mol\%}$ bipyramids	Powellite	Cristobalite ++ Unknown phase rich in Si, Ca and Gd [§] +

+, ++ qualitative relative quantity deduced from XRD patterns.

[†]Minimum Mo content in parent glasses to detect powellite either using XRD, MEB or Raman spectroscopy in bulk.

[‡]Samples probed using XRD and Raman spectroscopy and observed by SEM.

[§]Phase different than Gd apatite ($\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{O}_{26}\text{Si}_6$).

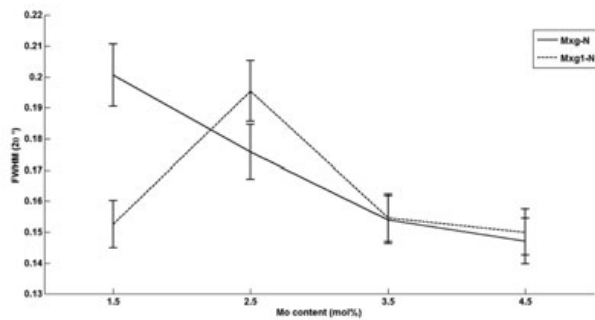


Fig. 3. FWHM of the main powellite peak (Cu, $2\theta = 28^\circ$) of samples Mxg-N (solid line) and Mxg1-N (dotted lines).

in Gd_2O_3 are far less crystallized than samples with less Gd_2O_3 for the same heat treatments. This could be explained by an enhanced solubility of molybdenum in glass in presence of Gd. Moreover, measurements on few samples without Gd_2O_3 oxide showed the same trend (the peak area is higher than for Mxg and Mxg1 series at same $[\text{MoO}_3]$). Note that the crystallization of Gd-apatite in the bulk of M45g1-N sample had no influence on the powellite quantity measured using XRD, because the peak area is similar to the one measured on the sample M45g1-NG.

Second, using the abacus, we can calculate the quantity of Mo left in the residual glass [see Fig. 4(b)]. This quantity corresponds to the molar percentage of Mo that is not in crystalline powellite detectable using XRD. The error bar

was estimated by summing the error due to measurements and the error done in peak area calculation. We can notice that there are differences between the heat treatments and also between the two series of samples. First, there are only slight differences between the two heat treatments, and so we can consider that the two treatments led to similar residual glass compositions, taking into account the error bars. Nevertheless, for samples with low gadolinium content, the quantity of Mo left in the glass decreases when the initial Mo content in the parent glass increases. However, for samples with high Gd content, the quantity of Mo left in the glass increases when the initial Mo content in the parent glass increases. Therefore, we can consider that for a given content of Gd_2O_3 , the Mo content left in glass is almost constant after heat treatments: 0.7 and 1.5 mol% of Mo in residual glasses for samples doped with 0.15 and 1 mol% of Gd_2O_3 , respectively. From these data, we can deduce the range in powellite weight percentage in our series and compare it with the theoretic weight percentage reachable (controlled by the initial Mo content because Ca is in excess). For the highest Mo content (4.5 mol%), the nominal percentage of powellite that can be formed is 13.4 wt%. From the experimental data, the highest quantity of powellite reached is 11.6 wt% by the sample M45g-N, which is close to the nominal percentage.

(B) *Microstructural Analysis: Crystal Size, Morphology, Nature and Distribution:* SEM micrographs of the glass-ceramics with low Gd_2O_3 content are depicted on Fig. 5. First, the morphology depends on the Mo concentration. Indeed, for $[\text{MoO}_3] = 0.5$ mol%, only powellite dendrites were observed, whereas only square-based bipyramids were

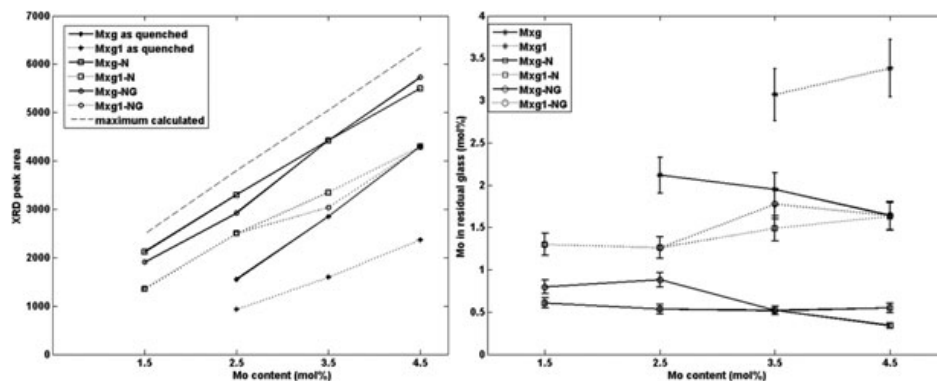


Fig. 4. Left: peak area calculated from XRD patterns from 15° to 55° for glass-ceramics. Solid lines correspond to samples with low content in Gd_2O_3 , dotted lines correspond to samples with high content in Gd_2O_3 . The dashed line is the maximum area reachable with the Mo available in parent glasses. Right: molybdenum content left in the residual glass.

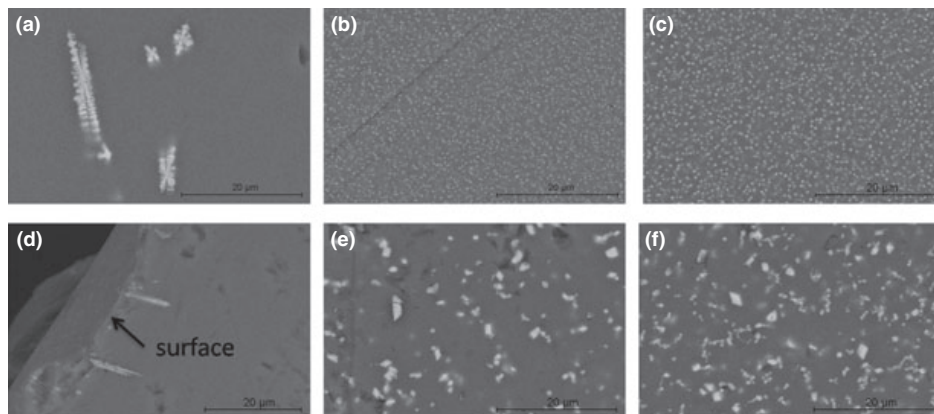


Fig. 5. Back-scattered SEM micrographs of glass-ceramics prepared by heat treatment N: M05g-N (a), M35g-N (b), M45g-N (c) and heat treatment NG: M05g-NG surface (d), M35g-NG (e), M45g-NG (f). Magnification is the same one for all images.

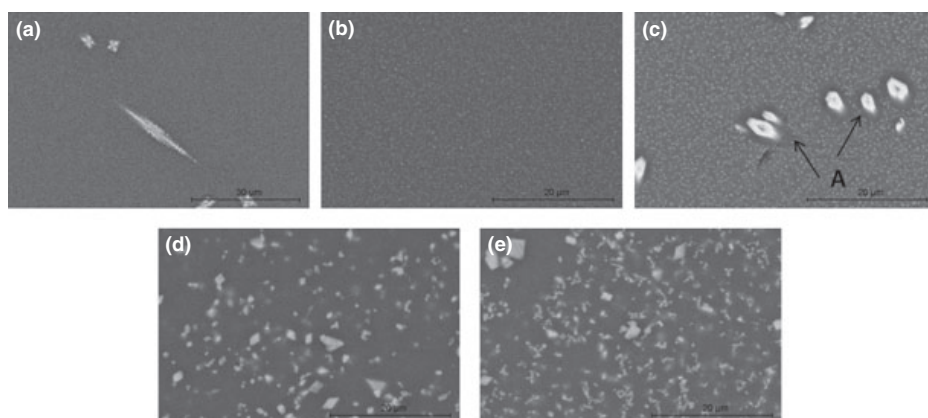


Fig. 6. Back-scattered SEM micrographs of glass-ceramics prepared by heat treatment N: M15g1-N (a), M35g1-N (b), M45g1-N (c) and heat treatment NG: M35g1-NG (d), M45g1-NG (e). A: $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{O}_{26}\text{Si}_6$ apatite.

observed for higher concentrations. These observations are consistent with literature for various glass compositions.^{15,19}

Then, we can notice sharp differences between the two heat-treated series. For the lower Mo concentration, dendrites are observed on the surface and in the bulk for N heat treatment, whereas dendrites are only observed on the surface for NG heat treatment. The nucleation treatment leads to a homogeneous crystal size distribution, whereas the nucleation-growth treatment leads to a wide distribution in crystal sizes. In some samples, powellite crystals tend to agglomerate along lines or in small groups. Indeed, during N treatment, crystals are almost homogeneously distributed in space, whereas crystals tend to form groups or lines during the NG heat treatment. The crystals range in size from 50 to 600 nm in diameter. The crystal size increases with the molybdenum content as already shown by XRD data.

SEM micrographs of the Mxg1 series are given on Fig. 6. As for samples with low gadolinium content, powellite crystals were observed in all samples. Besides, needles were observed in the bulk only in the sample M45g1-N [see Fig. 6(c)]. EDX measurements showed that these needles are rich in Ca, Gd, and Si. As showed before, XRD results confirmed the presence of the apatite phase $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{O}_{26}\text{Si}_6$ in the bulk of M45g1-N sample. In EDX measurements, there is a lack of gadolinium compared with the stoichiometric proportions of $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{O}_{26}\text{Si}_6$, but this could be due to a wrong correction in the quantitative calculation. The area distribution and the trend toward crystals agglomeration is similar to the one observed in Mxg series. The crystals range in size from 125 to 300 nm in diameter. SEM data gave information on the crystal sizes ranges, but a statistical study was not conducted because the resolution was too low for a lot of samples and the gathering of crystals did not allow the calculation of crystal areas by image processing. Complementary studies using Transmission Electronic Microscopy could give more details on the crystal size distributions in samples with low Mo content. Moreover, the crystals range in size seems slightly above the range deduced from XRD data analysis.

The morphology of powellite is the same, whatever the Gd_2O_3 content is, for $[\text{MoO}_3] = 0.5$ mol%, dendrites are observed, and for $2.5 \leq [\text{MoO}_3] \leq 4.5$ mol%, square-based bipyramids are observed. However, big differences in powellite morphology were seen in the samples with $[\text{MoO}_3] = 1.5$ mol% (see Fig. 7). At low gadolinium content, after N treatment powellite crystals were too small to be observed by SEM, whereas at high content, cross-shaped crystals (not dendrites) of few micrometers in length are observed. Important differences were also observed after NG treatment: at low Gd content powellite crystals are mainly bipyramids, whereas at high content, round particles and remaining cross-shaped crystals were observed. A secondary phase was

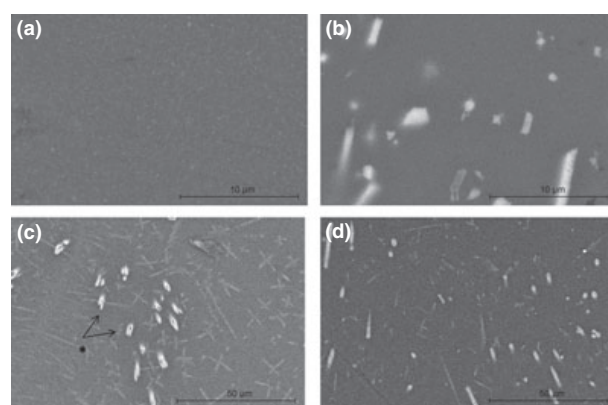


Fig. 7. Back-scattered SEM micrographs of glass-ceramics. At low Gd_2O_3 content M15g-N (a), M15g-NG (b). At high Gd_2O_3 content M15g1-N (c), M15g1-NG (d). *Unknown phase enriched in Si, Ca, and Gd.

observed in the bulk of the sample M15g1-N [see Fig. 7(c)], which corresponds to the additional phase detected using XRD [see Fig. 2(right, a)]. The EDX analysis revealed that this phase is rich in Si, Ca, and Gd, but with a very different stoichiometry than gadolinium apatite in accordance with the XRD pattern.

(2) Surface Crystallization

(A) *XRD Analysis:* XRD patterns of samples with $[\text{MoO}_3] = 2.5$ mol% are depicted on Fig. 8, and these patterns correspond to powder including the surface layer. The comparison with bulks XRD patterns illustrated on Fig. 2, shows the presence of new phases at the sample surface. The surface crystallization depends strongly on the Gd_2O_3 content and on the heat treatments. Indeed, at low content, two additional phases are identified: cristobalite (SiO_2) and wollastonite (CaSiO_3). However, the relative ratio between the two phases is different for the two heat treatments. Wollastonite is the main phase observed after N heat treatment, whereas cristobalite phase is the main phase observed after NG heat treatment. For samples with high content in Gd_2O_3 , cristobalite was identified for samples of Mxg1-N and Mxg1-NG series, whereas an unknown phase was only observed for samples of the Mxg1-N series. A sum up of identified phases using XRD and EDX is given in Table I.

(B) *Crystal Growth from the Surface:* Secondary phases grown from the surface were observed using SEM. SEM observations and EDX analyses are consistent with

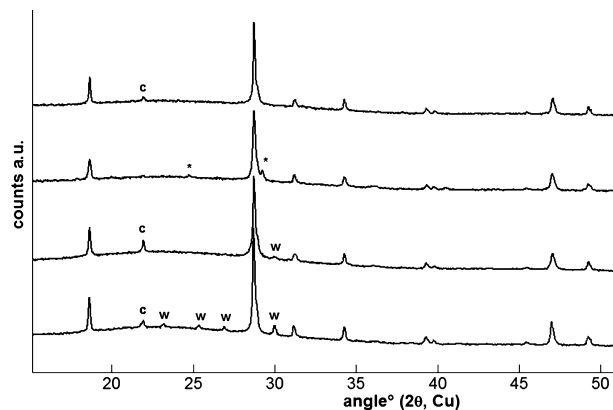


Fig. 8. XRD patterns of glass-ceramic bulks and surfaces. M25g-N (a), M25g-NG (b), M25g1-N (c), and M25g1-NG (d). W: wollastonite, C: cristobalite, *unknown phase. Nonindexed peaks are attributed to powellite.

XRD results. For samples with low gadolinium content, wollastonite needles, identified using EDX, were only visible on Mxg-N samples [see Figs. 9(a) and (b)]. No needles were observed on samples Mxg-NG [see Fig. 9(c)], which could explain the differences in the ratio between wollastonite and cristobalite, observed using XRD. The penetration depth of wollastonite needles depends on the CaO content of parent glasses. The thickness varies from 50 to 500 μm with increasing the CaO content of parent glasses. Besides, it seems that there is a migration of crystals toward the surface for samples Mxg-NG. This phenomenon cannot be attributed to gravity effects, because the same trend was observed on various surfaces, not only on the bottom one.

For Mxg1-N and Mxg1-NG samples, an unknown phase was observed using SEM [see Figs. 9(d)–(f)], the EDX analysis showed that these needles are enriched in Si, Ca, and Gd. However, the peaks on XRD patterns did not match with the Gd-apatite pattern. Moreover, the needles grew preferentially perpendicular to the surface in Mxg1-N samples [see Figs. 9(d) and (e)], whereas they grew preferentially parallel to the surface in Mxg1-NG samples [see Fig. 9(f)]. Besides, the crystallized layer is much thicker for samples Mxg1-N (around 300 μm) than for samples Mxg1-NG (<50 μm). Contrary to wollastonite crystallization, the penetration depth of these needles does not depend on the initial CaO content even if these needles are enriched in calcium. The small surface layer thickness could explain the fact that this phase was not observed on XRD patterns of samples Mxg1-NG.

IV. Discussion

In this study, we have shown that the borosilicate glass composition and the synthesis protocol led mainly to glass-ceramics containing only the powellite phase in the bulk. Several parameters seem to be involved in this result like cooling rates, heat treatments, and parent glass compositions. First, the cooling rate is known to strongly influence the crystallization of molybdate phases.^{8,9,16} Indeed, it seems that for slow cooling rates, sodium molybdates can crystallize in the bulk, whereas only powellite crystallizes for higher cooling rates like quenching on a metal plate.⁹ Additional phases can, however, crystallize in the bulk depending on the heat treatment applied and the glass chemical composition. Indeed, we showed that a growth phase at 1050°C can prevent apatite crystallization in M45g1-NG bulk [Figs. 6(c) and (e)]. Heat treatment optimization can therefore lead to a better control on phase crystallization for a given glass composition. Finally, Caurant *et al.*^{10,20} showed that the chemical composition of the parent glasses is an important parameter controlling the molybdate phase crystallization. Indeed, these authors showed that high boron contents favor more CaMoO_4 than Na_2MoO_4 crystallization. Preferential charge compensation of tetrahedral boron units by Na^+ ions in the glass phase can explain this result as shown by Angeli *et al.*²¹ The same trend is observed for calcium, as an excess of calcium leads to more powellite crystallization. The aluminum content may also play a role, because the AlO_4 tetrahedral units are preferentially compensated by Na^+ cations.²² In our glass compositions, the boron content is quite high and varies from 14.2 to 17.8 mol%. Moreover, the calcium content was increased as the Mo content to keep an high $[\text{CaO}]/([\text{CaO}]+[\text{Na}_2\text{O}])$ ratio in parent glasses. This ratio is always higher than 0.3 and increases with the Mo content.

The second main result of this work is that the powellite crystallization is limited in quantity and in crystal sizes. Indeed, the powellite content (see Fig. 4) reached almost 12 wt% with $[\text{Mo}] = 4.5$ mol%. Higher Mo doping up to 7 mol%, in a previous work⁷ led to phase separation after quenching. The limit was therefore fixed at 4.5 mol% in this work to synthesize glass-ceramics without phase separation before crystallization [powellite crystals have facets and do not look like globules, see Figs. 6(e) and (f)]. This shows that the system studied in this work is limited in quantity of powellite. Changes in the parent glass composition could increase this limit, like decreasing the Gd content. However, the range obtained is sufficient to have contrasts between the samples. The size of powellite crystals is also limited, mainly because the growth temperature is higher than the dissolution temperature as already showed by [Ref. 15]. This phenomenon is crucial in our study because we need a constant residual glass

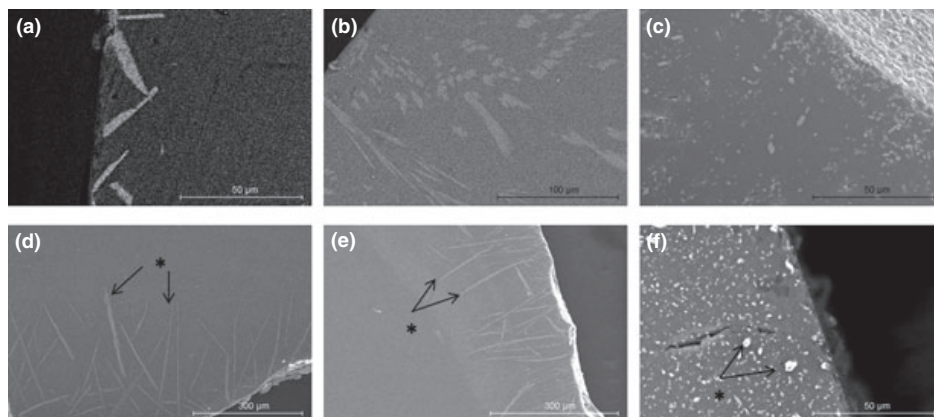


Fig. 9. SEM micrographs of glass-ceramics surfaces: M0g-N (a), M35g-N (b), M35g-NG (c), M05g1-N (d), and M35g1-N (e), M35g1-NG (f). *Unknown phase enriched in Si, Ca and Gd.

composition, and so the dissolution of small particles has to be limited during the growth stage. Another barrier is the growth kinetics which was showed by Orlhac *et al.* to be limited by the volume diffusion of glass species.¹⁵ This means that the size increases with the square root of time and can rapidly reach the maximum in a few tens of hours. In this study, the bigger crystals reached around 5 μm along the longest direction. Besides, the differences observed in crystal sizes deduced from XRD and SEM data could be due to various reasons. However, no assumption can be favored because no statistical study was possible on SEM micrographs, and therefore the discrepancy could be an artifact. Moreover, the correspondence between the two sizes is not obvious (directions, mean value ...).

We finally showed that the Gd_2O_3 content plays a key role on powellite crystallization and on Mo stabilization in the residual glass. The XRD results showed that increasing the amount of Gd_2O_3 led to the inhibition of powellite crystallization. This difference in powellite quantity is either observed on as-quenched samples or on heat-treated samples. Therefore, differences in nucleation or growth temperatures due to slight differences in chemical compositions of parent glasses cannot explain this phenomenon. As proposed in, Ref. 1 and 10 the presence of Gd^{3+} ions in the depolymerized regions rich in MoO_4^{2-} species could increase the Mo solubility in the residual glass. The SEM study showed that the morphology at low content in Mo is strongly modified by the rare earth content. The differences mainly observed on samples with $[\text{MoO}_3] = 1.5 \text{ mol}\%$ could be explained by the “[MoO_3] available.” If we assume that the stabilization of MoO_4^{2-} by Gd^{3+} ions prevails over powellite crystallization, the Mo available for powellite crystallization is less than the Mo content. Therefore, the cross-shaped needles [Fig. 7(c)] observed on M15g1-N may be an intermediate morphology between powellite dendrites [Fig. 5(a)] and bipyramids [Fig. 6(d)]. From the comparison of crystallization of series Mxg and Mxg1, we can deduce that Mo stabilization in glass by Gd^{3+} ions and powellite crystallization are two competitive processes.

V. Conclusion

During this work, we studied the influence of Mo and Gd content on powellite crystallization in an aluminoborosilicate glass matrix. Heat treatments were optimized to get various powellite crystals sizes and concentrations, keeping similar residual glass compositions. Complementary chemical analysis will be performed to probe the molybdenum left in the glass. The range in molybdenum content used in this work showed the limits of the system in terms of powellite concentration and crystal sizes. Indeed, the maximum powellite content reachable without phase separation was around 12 wt%. Moreover, the more efficient heat treatment without powellite dissolution led to crystal sizes under 5 μm . We showed that Gd_2O_3 content has a strong influence both on morphology and on crystallization of powellite using SEM and XRD analysis. It has been shown that Gd^{3+} ions inhibit powellite crystallization. The most probable reason could be that gadolinium contributes to the stabilization of MoO_4^{2-} units.

The two characterization methods, XRD and SEM, used during this study showed their limits, and suggest the use of spectroscopic methods to better understand the Gd^{3+} ions role in CaMoO_4 crystallization and molybdenum solubilization.

Acknowledgments

The authors acknowledge I. Maurin for the help during XRD measurements.

References

- ¹S. Peugeot, J.-N. Cachia, C. Jégou, X. Deschanel, D. Roudil, V. Broudic, J. M. Delaye, and J.-M. Bart, “Irradiation Stability of R7T7-Type Borosilicate Glass,” *J. Nucl. Mater.*, **354**, 1–13 (2006).
- ²E. Y. Vernaz and J. L. Dussossoy, “Current State of Knowledge of Nuclear Waste Glass Corrosion Mechanisms: The Case of R7T7 Glass,” *Appl. Geochem.*, **7**, 13–22 (1992).
- ³P. Frugier, C. Martin, I. Ribet, T. Advocat, and S. Gin, “The Effect of Composition on the Leaching of Three Nuclear Waste Glasses: R7T7, AVM and VRZ,” *J. Nucl. Mater.*, **346**, 194–207 (2005).
- ⁴W. J. Weber, R. C. Ewing, and A. Meldrum, “The Kinetics of Alpha-Decay-Induced Amorphization in Zircon and Apatite Containing Weapons-Grade Plutonium or Other Actinides,” *J. Nucl. Mater.*, **250**, 147–55 (1997).
- ⁵P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, L. Mazerolles, and C. Fillet, “Glass-Ceramic Nuclear Waste Forms Obtained from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ Glasses Containing Lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and Actinides (Th): Study of Internal Crystallisation,” *J. Nucl. Mater.*, **335**, 14–32 (2004).
- ⁶W. Lutze, J. Borchardt, and A. K. Dè, “Characterization of Glass and Glass Ceramic Nuclear Waste Forms”; pp. 69–81 in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management I*, Edited by G. J. McCarthy. Plenum Press, New York, 1979.
- ⁷T. Taurines and B. Boizot, “Synthesis of Powellite-Rich Glasses for High Level Waste Immobilization”, *J. Non-Cryst. Solids*, pp. 2723–5 in *Structure of Non-Crystalline Materials 11 Proceedings of the 11th Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM11)*, Vol. **357**, June 28–July 2, 2010, Paris, France, 2011.
- ⁸N. Chouard, D. Caurant, O. Majerus, J. L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, R. Baddour-Hadjean, and J.-P. Pereira-Ramos, “Effect of Neodymium Oxide on the Solubility of MoO_3 in an Aluminoborosilicate Glass”, *J. Non-Cryst. Solids*, pp. 2752–2762 in *Structure of Non-Crystalline Materials 11 Proceedings of the 11th Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM11)*, Vol. **357**, June 28–July 2, 2010, Paris, France, 2011.
- ⁹M. Magnin, Etude des processus de demixtion et de cristallisation au sein de liquide fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène. Ph.D. Thesis, Paris VI, France, 2009.
- ¹⁰D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, and D. Neuville, “Structural Investigations of Borosilicate Glasses Containing MoO_3 by MAS NMR and Raman Spectroscopies,” *J. Nucl. Mater.*, **396**, 94–101 (2010).
- ¹¹J. de Bonfils, G. Panczer, D. de Ligny, S. Peugeot, and B. Champagnon, “Behaviour of Simplified Nuclear Waste Glasses Under Gold Ions Implantation: A Microluminescence Study,” *J. Nucl. Mater.*, **362**, 480–4 (2007), E-MRS 2006: Symposium N.
- ¹²B. Boizot, N. Ollier, F. Olivier, G. Petite, D. Ghaleb, and E. Malchukova, “Irradiation Effects in Simplified Nuclear Waste Glasses,” *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sec. B*, pp. 146–51 in *Proceedings of the Eighth European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology (ECAART-8)*, Vol. **240**, 2005.
- ¹³B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard, and G. Calas, “Raman Study of β -Irradiated Glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, **243**, 268–72 (1999).
- ¹⁴N. Ollier, G. Rizza, B. Boizot, and G. Petite, “Effects of Temperature and Flux on Oxygen Bubble Formation in Li Borosilicate Glass Under Electron Beam Irradiation,” *J. Appl. Phys.*, **7**, 73511 (2006).
- ¹⁵X. Orlhac, C. Fillet, and J. Phalipou, “Study of Crystallization Mechanisms in the French Nuclear Waste Glass,” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **556**, 263–70 (1999).
- ¹⁶N. Henry, P. Deniard, S. Jobis, R. Brec, C. Fillet, F. Bart, A. Grandjean, and O. Pinet, “Heat Treatment Versus Microstructure in Molybdenum-Rich Borosilicate,” *J. Non-Cryst. Solids*, **333**, 199–205 (2004).
- ¹⁷C. Mendoza, “Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées terres rares – Application au comportement à long terme des matrices de confinement des déchets nucléaires”; Ph.D. Thesis, Université Claude Bernard, Lyon I, France, 2010.
- ¹⁸X. Orlhac, “Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme”; Ph.D. Thesis, University of Montpellier II, France, 1999.
- ¹⁹N. Chouard, N. Guezi-Hasni, D. Caurant, O. Majerus, J. L. Dussossoy, and A. Ledieu, “Impact des conditions de traitements thermiques sur la cristallisation dans un verre nucléaire simplifié”, in *Matériaux 2010 meeting*, France, 2010.
- ²⁰D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, and M. Lenoir, “Effect of Molybdenum on the Structure and on the Crystallization of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 774–83 (2007).
- ²¹F. Angeli, T. Charpentier, D. De Ligny, and C. Cailleteau, “Boron Speciation in Soda-Lime Borosilicate Glasses Containing Zirconium,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 2693–704 (2010).
- ²²A. Quintas, D. Caurant, O. Majerus, T. Charpentier, and J. L. Dussossoy, “Effect of Compositional Variations on Charge Compensation of AlO_3 and BO_3 Entities and on Crystallization Tendency of Rare-Earth-Rich Aluminoborosilicate Glass,” *MRS Bull.*, **44**, 1895–8 (2009). □



Synthesis of powellite-rich glasses for high level waste immobilization

T. Taurines*, B. Boizot

Laboratoire des Solides Irradiés, UMR 7642 CEA-CNRS-Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 August 2010

Received in revised form 11 February 2011

Accepted 12 February 2011

Available online 22 March 2011

Keywords:

Molybdenum;

Glass-ceramic;

Powellite;

XRD;

EPR

ABSTRACT

Increasing amounts of MoO_3 were added to $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3$ glasses in order to trap molybdenum as powellite (nominally CaMoO_4). Different heat treatments were performed to study their influences on powellite crystallization by X-ray diffraction and EPR. The glass compositions studied in this work lead to glass-ceramics rich in CaMoO_4 , up to $[\text{MoO}_3] = 5 \text{ mol\%}$ no poorly durable Na_2MoO_4 phase was identified by XRD. Trivalent actinides surrogates (Gd^{3+}) were observed to incorporate into CaMoO_4 crystals.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Spent fuel from GCR (Gas Cooled Reactors), mainly worked in France and U.K. during the second part of the 20th century is highly concentrated in molybdenum. During vitrification processes, Mo-rich glasses can lead to the separation of a poorly durable phase (called “yellow phase”) containing radioactive elements like ^{137}Cs [1]. Indeed, in glasses prepared under neutral or oxidizing atmospheres, molybdenum appears mainly as Mo^{6+} with a low solubility ($\sim 1 \text{ mol\%}$) and crystallizes in alkali or alkaline-earth molybdates during melt cooling and heat treatments. Crystallization of the poorly durable phase Na_2MoO_4 must be avoided to keep a low leachability of the immobilization glass matrices.

Glass-ceramics are known to exhibit improved properties with respect to glasses as mechanical and thermal properties [2]. Besides glass-ceramics are easier to process than ceramics since no high pressures or extremely high temperatures are needed. Therefore, new glass ceramic formulations [3,4] were studied to trap up to 12 wt.% of molybdenum as powellite CaMoO_4 which is a stable phase in vitreous medium.

In this work, we synthesized calcium enriched aluminoborosilicate glasses to study the CaMoO_4 formation and to obtain a simplified model for powellite-rich glass-ceramics. Heat treatments were performed to control the content and the size of crystallites and the structural changes were studied by X-ray diffraction (XRD) and electron paramagnetic resonance (EPR) measurements.

2. Experimental methods

For this study, we prepared glasses in the system: $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3$. A small quantity of Gd_2O_3 (0.15 mol%) was added to all glasses to study the speciation of rare earth elements between the glassy and crystalline phases. For that purpose, Gd^{3+} was used as a spectroscopic probe for EPR measurements. Indeed, EPR spectroscopy is a quantitative tool for analyzing ion speciation and Gd^{3+} ion EPR spectra are known in glasses [5,7].

Two series were prepared where $x = 0.5, 2.5, 5$, and 7 mol\% corresponds to MoO_3 content:

- (i) M1x with MoO_3 and CaO introduced in stoichiometric proportions $(0.9985 - 2x/100)(65.04 \text{ SiO}_2 - 17.22 \text{ B}_2\text{O}_3 - 13.67 \text{ Na}_2\text{O} - 4.14 \text{ Al}_2\text{O}_3) - x \text{ CaO} - x \text{ MoO}_3 - 0.15 \text{ Gd}_2\text{O}_3$ (in mol%).
- (ii) M2x with Ca introduced in excess $(0.9985 - 2x/100)(61.16 \text{ SiO}_2 - 16.28 \text{ B}_2\text{O}_3 - 12.85 \text{ Na}_2\text{O} - 3.88 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 5.82 \text{ CaO}) - x \text{ CaO} - x \text{ MoO}_3 - 0.15 \text{ Gd}_2\text{O}_3$ (in mol%). For all M2x glasses we have $[\text{CaO}] > [\text{MoO}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3]$ so that more Ca^{2+} ions are available to crystallize into powellite.

Parent glasses were prepared by mixing desired amount of reagent grade $\text{SiO}_2, \text{H}_3\text{BO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaCO}_3, \text{MoO}_3$ and Gd_2O_3 . Each batch ($\sim 30 \text{ g}$) was melt at 1500°C for 3 h and ground before remelting (1500°C for 2 h) for homogeneity. During the first melting, a plateau at 700°C during 4 h is necessary for decarbonation of Na_2CO_3 and CaCO_3 . Samples are quenched onto a copper plate or into water and are annealed at 500°C for 2 h to relieve internal stresses. Chemical analysis by EDX (energy dispersive X-ray analysis) of glasses showed that the final Na content is about 40% lower after the melting process, other elements contents seemed to be unchanged (boron content was not measured).

* Corresponding author at: Laboratoire des Solides Irradiés, UMR 7642 CEA-CNRS-Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France. Tel.: +33 1 69 33 45 02.

E-mail address: tatiana.taurines@cea.fr (T. Taurines).

Ceramics were elaborated with two chemical compositions: pure powellite CaMoO_4 and powellite containing 0.15 mol% of Gd_2O_3 (mentioned later as $\text{CaMoO}_4\text{-Gd}$). Appropriate amounts of reagents were grounded and pellets were obtained with a mechanical press. Ceramics were then sintered at 1150 °C for 12 h under air.

Two different crystallization methods were investigated to control size and concentration of powellite.

- The first method consists of a nucleation stage at T_n and a crystal growth stage at T_c on annealed parent glasses. Samples were treated at $T_n = 650$ °C or $T_n = 950$ °C during 2 h and then transferred to a preheated furnace at $T_c = 1050$ °C or 1100 °C for 2 h and 20 h.
- The second method consists of a rapid cooling (0.5 h) from 1500 °C following the 2nd melting to a crystal growth stage at $T_c = 1100$ °C during 4 h or 22 h. The samples were then quenched at room temperature in water or in air.

All samples were reduced into powder (<40 μm) and studied by (XRD). The diffraction data were collected at room temperature on a Panalytical (Philips) diffractometer in the Bragg–Brentano geometry with a Cu anti-cathode: $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1.54560$ Å and $\lambda = 1.54439$ Å, 40 kV, 40 mA) and a linear detector. The angular range 15°–60° was scanned in 0.02° steps with a minimum counting time of 90 s/step. Particular attention was paid to probe the same volume of powder for all samples during XRD measurements. EPR measurements were effected at room temperature on an X band ($\nu = 9.86$ GHz) EMX Bruker EPR spectrometer using a 100 kHz field modulation and 3 G of amplitude modulation. Microwave powers (MP) between 1 and 50 mW were used for studying Gd^{3+} and Mo^{5+} ion environments and for analyzing their microwave saturation properties.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the XRD patterns of samples M1x and M2x with increasing Mo concentration. The broad line around 22° 2 θ is attributed to the WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) signal of the amorphous aluminoborosilicate phase. Powellite is the only crystalline phase observed in the various XRD patterns of glass ceramics with $[\text{MoO}_3] \leq 5$ mol%. For the highest Mo concentration (7 mol%), samples are heterogeneous. However M27 is more homogeneous than M17 since there are only small inclusions in the M27 bulk compared to a phase completely separated from the M17 bulk. Moreover a thin yellow layer is observed on the M17 sample after quenching on a

copper plate. The XRD patterns on Fig. 1g and h show that the separated phase and the inclusions are composed of CaMoO_4 (JCPDS 01-077-2238), Na_2MoO_4 (JCPDS 01-073-1797) and $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 01-070-1710). The appearance of a $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ phase could be due to hydration of the Na_2MoO_4 phase during sample storage after the synthesis. In addition, the relative proportion of alkali molybdates in the separated phase of M17 sample is qualitatively higher than in the inclusions of the M27 sample. In this work, the calcium content in the parent glass seems to be an important parameter to control sample homogeneity and limit alkali molybdate precipitation for high $[\text{MoO}_3]$ content. From now on we will focus on the M2x series.

The EPR spectra for the M2x series, illustrated in Fig. 2, show different well-known lines typical for Gd^{3+} and Mo^{5+} ions in glass. For $[\text{MoO}_3] \geq 2.5$ mol% a complex signal composed of various lines is observed. The lines at $g \sim 2.0$, $g \sim 2.8$ and $g \sim 6.0$ correspond to the so called “U” spectrum and are attributed to Gd^{3+} in network modifier position ($\text{Gd}_{\text{[n-m]}}^{3+}$) [6]. The signal at $g = 4.6$ is attributed to Gd^{3+} characterized by high crystalline field acting as a network former ($\text{Gd}_{\text{[n-f]}}^{3+}$) [6]. The broad resonance can be ascribed to magnetic oxide clusters of Gd^{3+} ions, linked through the oxygen bridges [7]. The last EPR line at $g = 1.91$ could be attributed to Mo^{5+} diluted in the glassy phase [8–10]. The increase of MoO_3 content and therefore the powellite phase formation lead to different changes on the M2x samples EPR spectra. The first is a decrease of $\text{Gd}_{\text{[n-f]}}^{3+}/\text{Gd}_{\text{[n-m]}}^{3+}$ ratio (see inset in Fig. 2). We approximated this ratio by the ratio of the intensity of the line at $g = 4.6$ over the intensity of the line at $g = 6$ since the lines at $g = 2$ and 2.8 are superimposed on other EPR signals. The second change is the increase of the Mo^{5+} line with MoO_3 content in glass as reported in [9]. The last change is the appearance with the Mo doping level of a new complex EPR component which is described in details below.

Fig. 3 shows the EPR spectra of the CaMoO_4 ceramics with and without gadolinium. The only EPR lines in common between the two ceramics are the six lines centered at $g = 2$ attributed to diluted Mn^{2+} ions [11] and correlated to the presence of this impurity in the reagents used for the synthesis. As a consequence, the other EPR lines on the $\text{CaMoO}_4\text{-Gd}$ spectra could be associated to Gd^{3+} ions incorporated into the powellite crystalline phase. The circled lines on Fig. 2 are all observed on the $\text{CaMoO}_4\text{-Gd}$ EPR spectrum. Moreover, microwave saturation properties of the Gd^{3+} EPR spectrum suggest that this ion is inserted in several sites in the powellite structure,

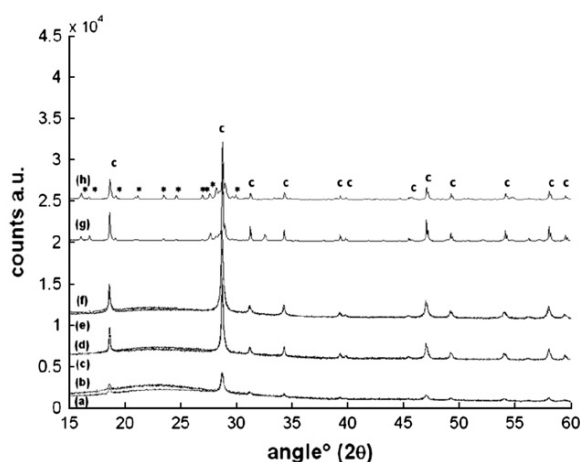


Fig. 1. Influence of Ca concentration on the XRD patterns of different Mo glass-ceramics. (a) M225, (b) M125, (c) M25, (d) M15, (e) M27, (f) M17, (g) M27 inclusions, and (h) M17 separated phase. A scale factor of 0.22 was applied to patterns (g) and (h) for clarity reasons. (c): CaMoO_4 (JCPDS 01-077-2238), and *: Na_2MoO_4 (JCPDS 01-073-1797) or $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 01-070-1710)).

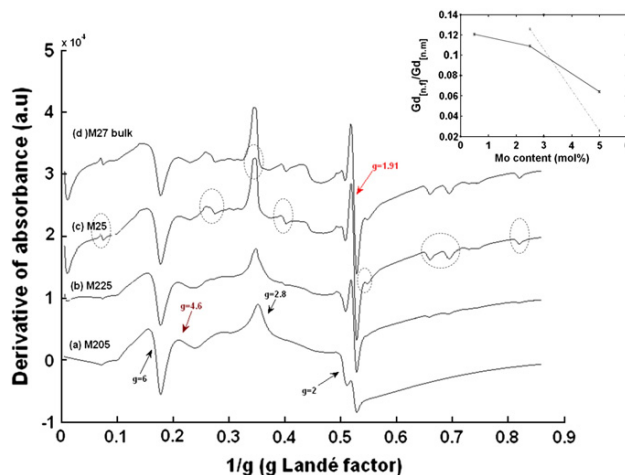


Fig. 2. Influence of Mo concentration on the EPR spectra (MP = 20 mW) of different M2x glass-ceramics. EPR lines corresponding to Gd^{3+} inserted in powellite in M25 sample are circled. Inset: evolution of the ratio $\text{Gd}_{\text{[n-f]}}^{3+}/\text{Gd}_{\text{[n-m]}}^{3+}$ with molybdenum concentration in M2x samples (solid line) and M1x samples (dashed line), a line is only a guide for the eyes.

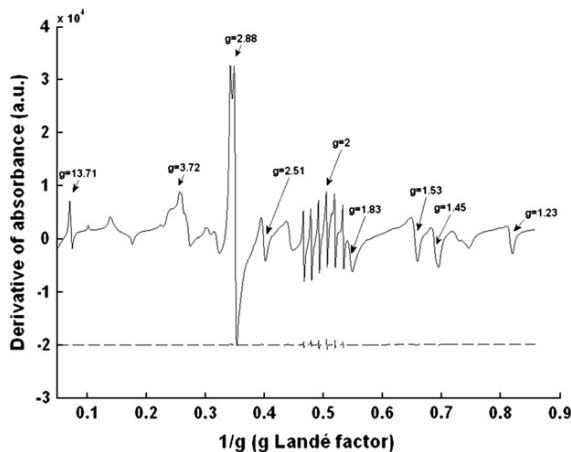


Fig. 3. EPR spectra (MP = 20 mW) of powellite CaMoO_4 (solid line) and CaMoO_4 doped with 0.15 mol% of Gd_2O_3 (dashed line). Only g values observed in the glass-ceramics are reported here.

further studies will be made to determine the nature of the different Gd^{3+} ion sites in the powellite structure.

Two different heat treatments were performed on the samples to change the microstructure. At the macroscopic scale, a sharp difference between the two treatments is visible by eye. Indeed, for the M225 samples no differences are seen for samples heat treated by nucleation (2 h) and crystal growth (20 h) at 1100°C , on the contrary powellite needles (see Fig. 4b) are clearly visible in the M225 heat treated at 1100°C for the crystal growth stage during 22 h. After various heat treatments, only powellite is observed by XRD in addition to the aluminoborosilicate glass for $[\text{MoO}_3] \leq 5$ mol%. Nevertheless, the gaussian width does not evolve as expected since the FWHM (full width at half maximum) does not decrease with heat treatments duration. We have therefore no increase of the coherent domain size of powellite crystals during the growth stage. Moreover, no increase in powellite concentration was detected by XRD, which could be due to an

inappropriate nucleation temperature. The EPR study reveals a decrease of Mo^{5+} ions (see Fig. 4c) in glass with heat treatment duration for all samples. This result could be associated to a change in redox couple of the elements during the nucleation and crystal growth stage. No significant change in the EPR lines associated with Gd^{3+} incorporated into the powellite phase is observed. The $\text{Gd}_{[\text{n}]}^{3+}/\text{Gd}_{[\text{n-m}]}^{3+}$ ratio changes with heat treatments but no global trends with durations or temperatures were found. In addition, this work shows that Gd^{3+} is a good EPR probe for studying the speciation of this ion between the different sites of the glassy and crystalline phases as a function of synthesis and heat treatment conditions.

The synthesis parameters used in this work have shown that we can obtain a two phase system of glass-ceramics. The fact that only CaMoO_4 is detected by XRD in samples for $[\text{MoO}_3] \leq 5$ mol% could be due to the high percentage of B_2O_3 [9,12] combined with the addition of Al_2O_3 introduced in the glass composition [13]. In that case, the sodium acts as a charge compensator of BO_4^- and AlO_4^- units and is not available for the crystallization in alkali molybdates. EPR spectroscopy has shown the presence of different paramagnetic species like Mo^{5+} ($S=1/2$) in the glassy phase and Gd^{3+} ($S=7/2$) in the powellite phase. The decrease of $\text{Gd}_{[\text{n}]}^{3+}/\text{Gd}_{[\text{n-m}]}^{3+}$ ratio in the glassy phase is associated to the powellite formation. This result could therefore show that Gd^{3+} ions in network former positions enter mainly in the powellite phase. D. Caurant et al. [9] proposed that Mo^{6+} ions are in depolymerized regions of the glass and could be precursors of the nucleation stage. According to this work, the decrease of $\text{Gd}^{3+}_{[\text{n}]} / \text{Gd}^{3+}_{[\text{n-m}]}$ relative concentration could show the presence of these ions in the vicinity of the depolymerized parts of the glass. X-ray results did not revealed a change in size or concentration of powellite, therefore analysis with imaging techniques like SEM (scanning electron microscope) is in progress and has shown to be a good way to study the powellite size evolution.

4. Conclusion

The study of two series of glass-ceramics belonging to the system $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ with increasing MoO_3 content highlights two main points. The considered synthesis protocol leads to glass-ceramics containing powellite in a glassy matrix under various heat treatments. No poorly durable Na_2MoO_4 phase was detected by XRD for $[\text{MoO}_3] \leq 5$ mol%. The XRD study also showed that an increase of CaO content may favor the CaMoO_4 crystallization. EPR measurements revealed a complex spectrum only observed in glass-ceramics containing powellite, which could be associated to Gd^{3+} ions incorporated into the crystalline phase.

References

- [1] X. Orlhal, C. Fillet, J. Phalipou, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 556 (1999) 263–270.
- [2] W. Lutze, J. Borchardt, A.K. Dé, in: G.J. McCarthy (Ed.), Scientific Basis for Nuclear Waste Management I, Plenum Press, New York, 1979, pp. 69–81.
- [3] R.J. Short, R.J. Hand, N.C. Hyatt, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 757 (2003) 141–146.
- [4] I. Bardez, D. Caurant, J.L. Dussossoy, P. Loiseau, C. Gervais, N. Baffier, C. Fillet, Nucl. Sci. Eng. 153 (2006) 272–284.
- [5] E. Malchukova, B. Boizot, D. Ghaleb, G. Petite, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 297–303.
- [6] S. Simon, I. Ardelean, S. Filip, I. Bratu, I. Cosma, Solid State Commun. 116 (2000) 83–86.
- [7] J. Kliava, I. Edelman, A. Potseluyko, J. Magn. Magn. Mater. 272–276 (2004) e1647–e1649.
- [8] R.J. Landry, J. Chem. Phys. 48 (1968) 1422–1423.
- [9] D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, D. Neuville, J. Nucl. Mater. 396 (2010) 94–101.
- [10] O. Cozar, D.A. Magdas, I. Ardelean, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 1032–1035.
- [11] L. Gacem, A. Artemenko, D. Ouadjaout, J. Chaminade, A. Garcia, M. Pollet, O. Viraphong, Solid State Sci. 11 (2009) 1854–1860.
- [12] D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, M. Lenoir, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 774–783.
- [13] D. Caurant, P. Loiseau, I. Bardez, C. Gervais, J. Mater. Sci. 42 (2007) 8558–8570.

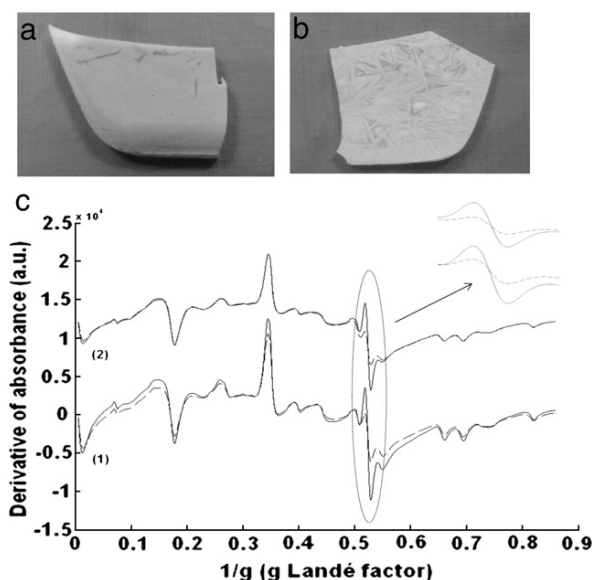


Fig. 4. (a) M225 heat treated at 1100°C during 4 h. (b) M225 heat treated at 1100°C during 22 h. (c) EPR spectra of heat treated samples, (1) M225 heat treated 2 h at 950°C and 2 h (solid line) or 20 h (dashed line) at 1100°C and (2) M225 heat treated 4 h (solid line) or 22 h (dashed line) at 1100°C .

Choix de la composition des verres parents

Cette annexe permet d'illustrer les ajustements de composition réalisés pour obtenir les matériaux modèles étudiés dans ce travail de thèse. Ces ajustements concernent les teneurs en CaO et MoO₃.

B.1 Choix de la teneur en CaO

Verres	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MoO ₃	Gd ₂ O ₃
MC05g	64.28	17.02	13.51	0.5	4.09	0.5	0.15
MC25g	61.69	16.33	12.96	2.5	3.92	2.5	0.15
MC5g	58.43	15.47	12.28	5	3.72	5	0.15
MC7g	55.84	14.78	11.73	7	3.55	7	0.15

Tableau B.1 – Compositions théoriques des verres parents de la série MCxg en %mol.

La série MCxg contient du molybdène en quantité variable entre 0 et 7 %mol. Les échantillons de la série MCxg sont dopés à 0.15 %mol en Gd₂O₃. Les oxydes de calcium et de molybdène sont introduits en proportions égales. Les compositions de ces vitrocéramiques sont données dans le tableau B.1. Cette série permet d'étudier l'influence de la proportion en CaO sur la cristallisation de la phase powellite ainsi que sur la quantité limite de molybdène avant l'apparition d'une séparation de phase macroscopique.

L'analyse par DRX des séries MCxg (cf. fig. B.1, (a)) et Mxg (cf. fig. B.3) montre que pour [MoO₃] ≤ 5.5 %mol seule la phase powellite est détectée. La quantité de powellite formée dans les compositions MCxg et Mxg, à teneur égale en oxyde de molybdène, est équivalente (cf. fig. B.1, (b)). Il semblerait néanmoins que pour [MoO₃] ≤ 5.5 %mol, la série Mxg contienne un peu plus de powellite.

Des traitements thermiques ont été réalisés sur les deux séries afin de comparer leur comportement en cristallisation. Les clichés MEB de deux échantillons, traités thermiquement 2 heures à 950°C et 20 heures à 1050°C, appartenant à chacune des séries sont donnés sur la figure B.2. Les clichés MEB du verre contenant le moins de calcium (cf. fig. B.2, (a,b)) montrent que la powellite cristallise préférentiellement dans certaines

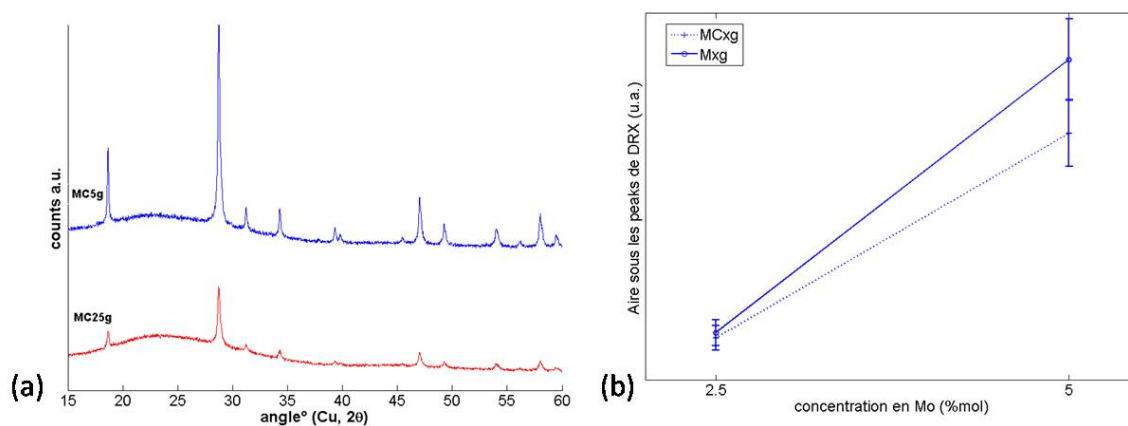


FIGURE B.1 – (a) Diagrammes de DRX de la série MCxg, (b) influence du rapport $\frac{[CaO]}{[MoO_3]}$ sur l'aire sous les pics de diffraction de la phase powellite.

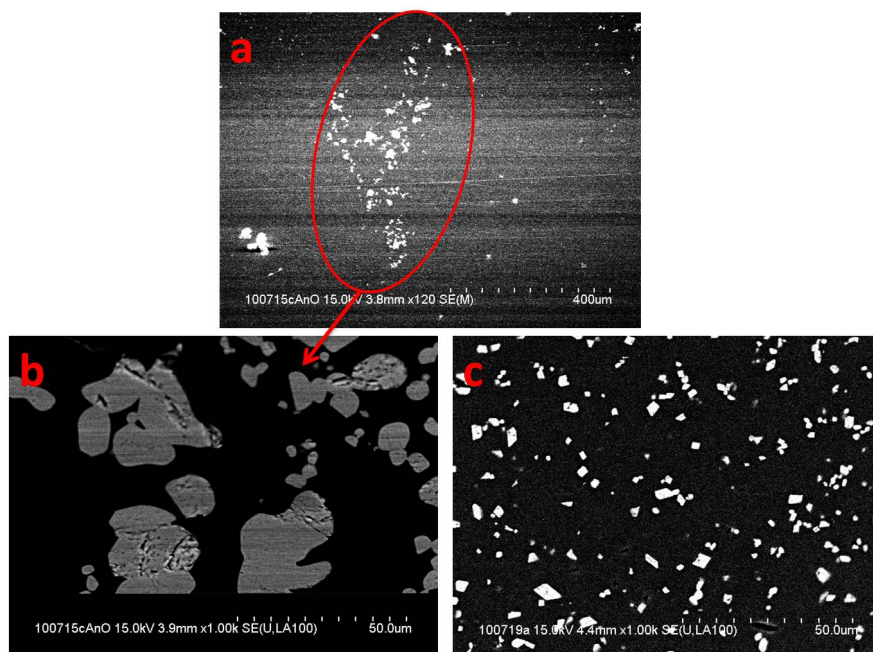


FIGURE B.2 – Influence du rapport $\frac{[CaO]}{[MoO_3]}$ sur l'homogénéité des vitrocéramiques avec 5 %mol en MoO_3 après traitement thermique (2 heures à $950^\circ C$ et 20 heures à $1050^\circ C$). (a) et (b) sont les clichés MEB de l'échantillon avec $\frac{[CaO]}{[MoO_3]} = 1$ et (c) celui de l'échantillon avec CaO en excès.

zones contrairement au verre contenant du calcium en excès (cf. fig. B.2, (c)). De plus, la croissance des cristaux est différente dans les deux échantillons. Les cristaux de l'échantillon contenant un excès de calcium sont des bipyramides alors que dans l'autre les cristaux se sont rassemblés dans une géométrie non définie. La cristallisation de powellite est donc plus homogène après le traitement thermique dans la composition avec CaO en excès.

Pour la suite de cette étude, seules les compositions avec un excès de calcium, pour compenser la perte lors de la cristallisation de la powellite, ont été retenues. L'excès de calcium permet d'obtenir des échantillons homogènes au sens des vitrocéramiques après un traitement thermique de croissance. Ces compositions permettent également de pouvoir conserver une composition de verre résiduel constante si la totalité du molybdène cristallise dans la phase powellite.

B.2 Gamme de concentrations en MoO_3

Les résultats de DRX pour la série Mxg montrent que les échantillons contenant de l'oxyde de molybdène entre 1.5 et 5.5 %mol contiennent une seule phase cristallisée, la powellite CaMoO_4 . Tous les pics sont indexés dans la fiche JCPDS 01-077-2238. Les diffractogrammes sont présentés sur la figure B.3, (a). Les échantillons M0g et M05g sont amorphes en DRX, la limite de solubilité de l'oxyde de molybdène se situe donc entre 0.5 et 1.5 %mol ce qui est compatible avec les données trouvées dans la littérature [1, 2]. L'aire sous les pics de diffraction de la phase powellite (cf. fig. B.3, (b)) augmente de façon linéaire avec la teneur en MoO_3 jusqu'à 5.5 %mol. A partir de 5.5 %mol, la quantité de powellite n'augmente plus, il semble donc que notre matrice vitreuse ne puisse pas accueillir plus de 5.5 %mol de MoO_3 .

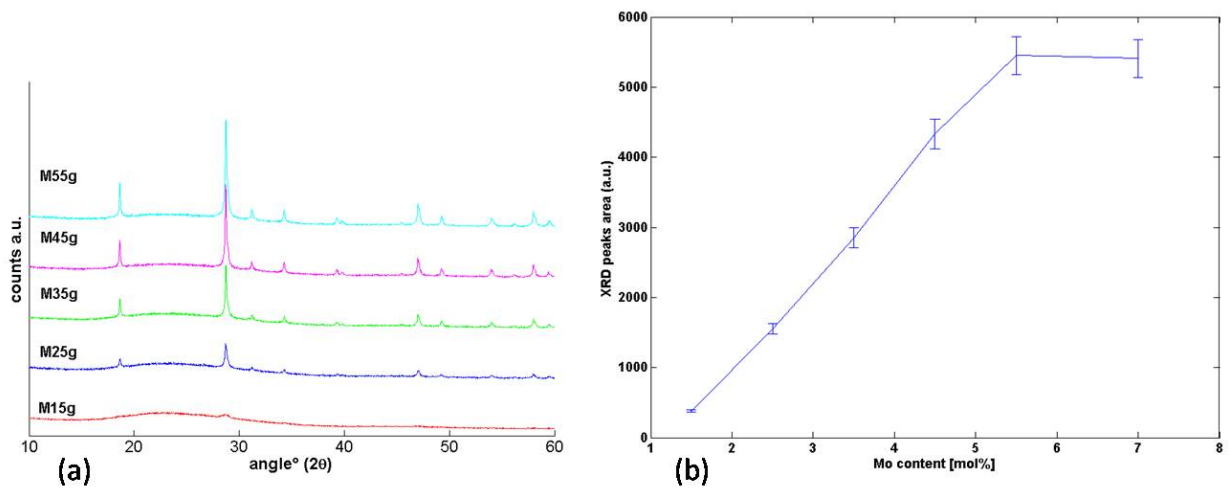


FIGURE B.3 – (a) Diagrammes de DRX des échantillons de la série Mxg. (b) Influence de la teneur en oxyde de molybdène sur l'aire sous les pics de diffraction de la phase powellite. Tous les échantillons contiennent uniquement la phase CaMoO_4 (fiche JCPDS 01-077-2238).

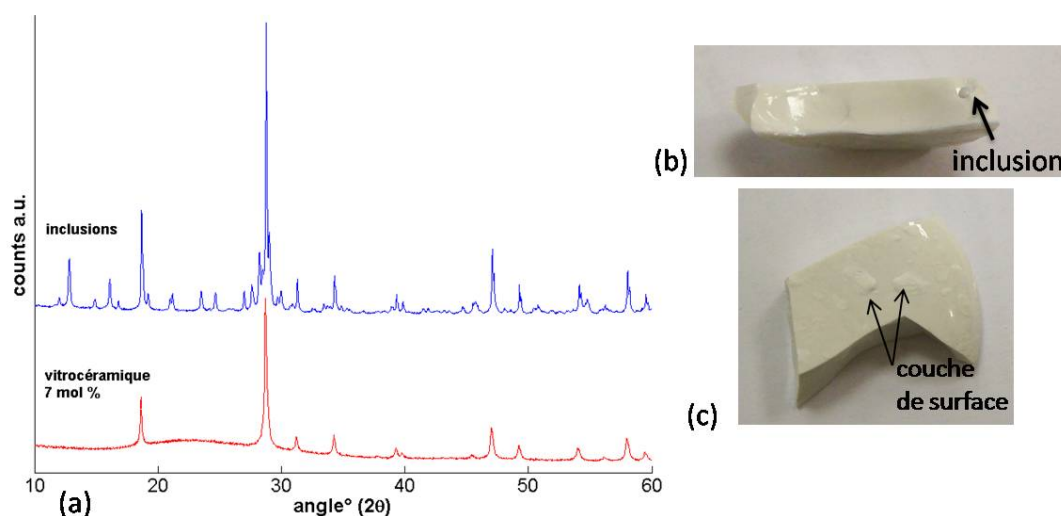


FIGURE B.4 – (a) Diagrammes de DRX d'un échantillon contenant 7 %mol d'oxyde de molybdène sans la surface ni les inclusions séparées et celui des inclusions séparées uniquement. (b) Inclusion riche en CaMoO_4 et Na_2MoO_4 hydratée, formée pendant la trempe. (c) Couche de surface riche en CaMoO_4 et Na_2MoO_4 hydratée, formée pendant la trempe.

En effet, après deux fusions l'échantillon contenant 7 %mol en oxyde de molybdène n'est pas homogène. Une séparation de phase à l'échelle macroscopique se produit. Les phases séparées sont des inclusions en volume (cf. fig. B.4, (b)) et une couche surfacique (cf. fig. B.4, (c)) de couleurs bleue. Ces phases séparées deviennent blanches après un recuit de 2 heures à 500°C . Elles sont riches en molybdates de sodium et de calcium comme le montre le diffractogramme de la figure B.4. La majorité des pics supplémentaires dus aux inclusions séparées correspondent à la phase Na_2MoO_4 hydratée (fiche JCPDS 34-0076). L'hydratation de la phase Na_2MoO_4 a sûrement eu lieu après la synthèse. Cependant, une fois les inclusions retirées, seule la phase powellite est détectée par DRX dans le volume de la vitrocéramique (cf. fig. B.4, (a)).

Suite à l'analyse de la série Mxg, nous avons choisi des teneurs en oxyde de molybdène inférieures ou égales à 5.5 %mol. En effet, pour des teneurs supérieures les vitrocéramiques présentent une séparation de phases macroscopique.

Références

- [1] M. Magnin. *Étude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [2] N. Chouard. *Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2011.

Généralités sur la séparation de phase et la cristallisation

Cette partie annexe est consacrée à une brève description des phénomènes de séparation de phase qui interviennent lors de la synthèse des vitrocéramiques étudiées dans ce travail.

C.1 Modes de démixtion

Lorsqu'un mélange présente des zones d'immiscibilités, une séparation de phase, aussi appelée démixtion, peut avoir lieu. Nous ne donnerons pas ici de description thermodynamique du phénomène de séparation de phase pour un mélange binaire (cf. réf. [1] par exemple), mais seulement quelques propriétés et les morphologies qui en résultent. Les modes de démixtion diffèrent en fonction de la composition et de la température du mélange, car ces paramètres influencent la situation du mélange dans la zone d'immiscibilité. Si une faible fluctuation de composition entraîne une augmentation de l'enthalpie libre, le système est stable vis à vis de la fluctuation et il faut fournir de l'énergie pour obtenir une séparation de phase. Ce mode de démixtion est appelé nucléation-croissance et quelques éléments théoriques sont donnés dans la partie suivante. Si une faible fluctuation de composition entraîne une diminution de l'enthalpie libre, le système est instable et va évoluer spontanément vers un état d'équilibre plus stable. Ce mode de démixtion est appelé décomposition spinodale.

Ces deux modes de démixtion aboutissent à des morphologies très différentes comme illustré sur la figure C.1. Lors d'une décomposition de phase par nucléation-croissance, la composition d'une des phases reste constante au cours du temps et l'état final est constitué de particules sphériques distribuées aléatoirement dans une matrice englobante (cf. fig. C.1,(a)). Lors d'une démixtion par décomposition spinodale, il y a une variation continue des compositions extrêmes jusqu'à l'équilibre final. La morphologie associée est constituée de deux sous-réseaux fortement interconnectés occupant chacun environ la moitié du volume (cf. fig. C.1,(b)) [1].

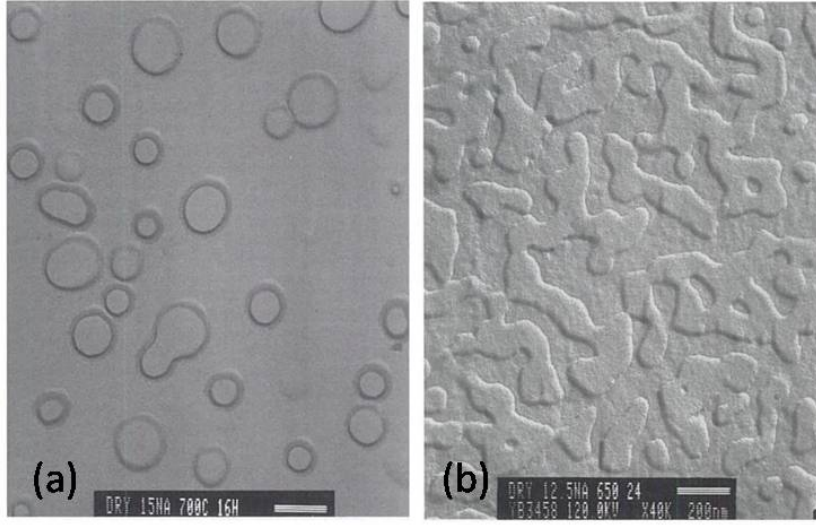


FIGURE C.1 – Clichés MEB illustrant les morphologies d'un verre après une démixtion par séparation de phase (particules sphériques enrobées dans une matrice englobante) (a) ou par décomposition spinodale (phases interconnectées) [1] (b).

C.2 Éléments théoriques sur la nucléation-croissance

Le verre est un état métastable susceptible de cristalliser lorsque la température se trouve entre la température de transition vitreuse et la température de liquidus. Cette dévitrification a lieu via les mécanismes de nucléation (apparition de germes) et de croissance des germes. Quelques éléments théoriques sont donnés dans la suite [2, 3].

C.2.A Nucléation

On distingue deux types de nucléation : la nucléation homogène due aux fluctuations locales qui conduisent à la formation d'embryons de phase cristalline et la nucléation hétérogène due à la présence de défauts qui favorisent la nucléation. Dans le cadre de la nucléation homogène, la variation d'enthalpie libre ΔG associée à l'apparition d'un embryon comporte un terme volumique moteur, lié à la température, ΔG_v et un terme frein, lié à la tension d'interface liquide solide, σ_{LS} . ΔG est donnée par :

$$\Delta G = 4/3\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{LS}$$

où r est le rayon de l'embryon supposé sphérique. La variation d'enthalpie libre d'excès en fonction du rayon r est représentée sur la figure C.2.

Il existe donc une barrière énergétique ΔG^* correspondant à un rayon critique r^* et à un nombre d'unités structurales n^* pour initier le processus de nucléation. Plus la surfusion est grande plus r^* et ΔG^* sont petits.

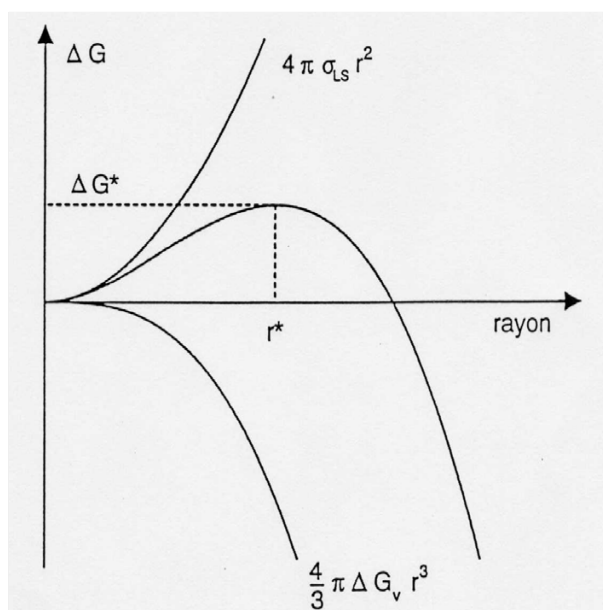


FIGURE C.2 – Variation de l'énergie libre associée à la formation d'un germe sphérique de rayon r . Le maximum de la courbe atteint au rayon critique r^* représente la barrière à franchir pour initier la croissance de la phase cristalline.

La vitesse de nucléation stationnaire, I , correspond au nombre de germes de taille r^* qui commencent à croître :

$$I = K \exp\left(-\frac{\Delta G_i + W^*}{kT}\right)$$

où K est une constante qui dépend de la surface du germe et de la fréquence à laquelle l'unité structurale essaye de franchir la barrière, ΔG_i est l'énergie d'activation de diffusion au voisinage de l'interface solide/liquide, k la constante de Boltzmann et T la température.

La vitesse de nucléation dépend de deux phénomènes agissant en sens inverse, l'un de nature cinétique et l'autre de nature thermodynamique si bien que la vitesse de nucléation a une forme de cloche et admet un maximum.

En pratique, la nucléation homogène est très rare et la nucléation hétérogène est favorisée car la barrière d'activation est abaissée via les énergies d'interfaces. Une phase cristalline est susceptible de germer sur une autre lorsque leur désaccord épitaxial est faible. Afin d'obtenir une répartition homogène en volume, il est parfois nécessaire d'introduire des agents nucléants répartis de manière homogène dans le matériau. Les agents nucléants les plus utilisés sont : TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 ou encore Cr_2O_3 , mais leurs rôles sont encore mal connus.

C.2.B Croissance

La croissance cristalline dépend de plusieurs phénomènes et notamment de la diffusion des unités structurales et de la vitesse de passage à l'interface verre/cristal. Comme pour la nucléation, l'incorporation d'une unité

structurale n'est pas forcément favorable car l'accroissement de l'énergie interfaciale doit être compensé par un gain d'enthalpie de volume. La figure C.3 représente la barrière énergétique ΔG_a et le gain d'enthalpie libre ΔG_v au passage de l'interface.

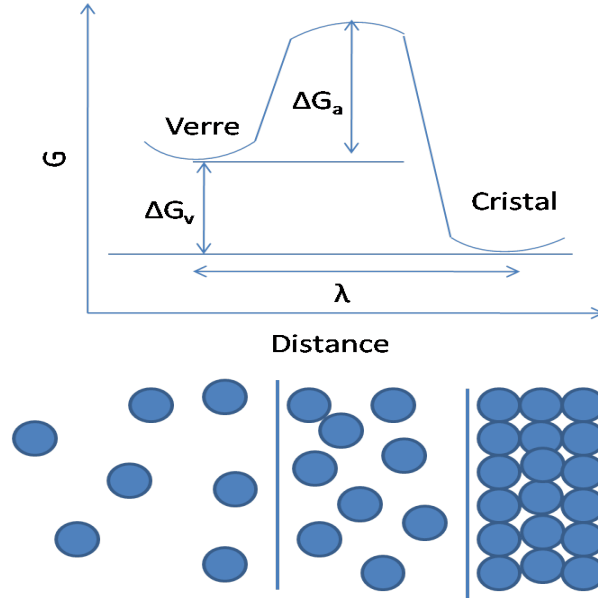


FIGURE C.3 – Barrière cinétique au passage de l'interface lors de la croissance de cristaux. L'interface cristal/verre est représentée par un double puits de potentiel décalés de λ .

La vitesse de croissance u est égale à la différence entre le nombre d'atomes qui franchissent l'interface dans le sens verre/cristal et ceux qui la franchissent dans l'autre sens.

$$u = \lambda \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{RT}\right)\right]$$

où λ est la longueur caractéristique de l'interface et ν est la fréquence de saut près de l'interface. De même que la courbe de nucléation, la courbe de croissance admet un maximum. La croissance a lieu pour des degrés de surfusion inférieurs à la nucléation donc à plus haute température. Il est important de noter qu'il y a un lien entre la viscosité et la vitesse de croissance. La vitesse de croissance est inversement proportionnelle à la viscosité. Un exemple de courbe de nucléation/croissance est donné sur le figure C.4.

Les traitements de vitrocéramisation sont généralement composés de deux étapes. Un palier de nucléation à une température au voisinage du maximum de la vitesse de nucléation I , afin de provoquer une forte nucléation dans le volume. Un deuxième palier de croissance à plus haute température pour faire croître les germes.

Remarque : D'autres phénomènes peuvent apparaître lors des traitements thermiques. Les cristaux peuvent coalescer par agglomération lorsque la viscosité devient trop faible. Dans certains cas, la température de dissolution est très proche voire inférieure à la température de croissance, ce qui peut entraîner une perte conséquente de cristallinité pendant la phase de croissance.

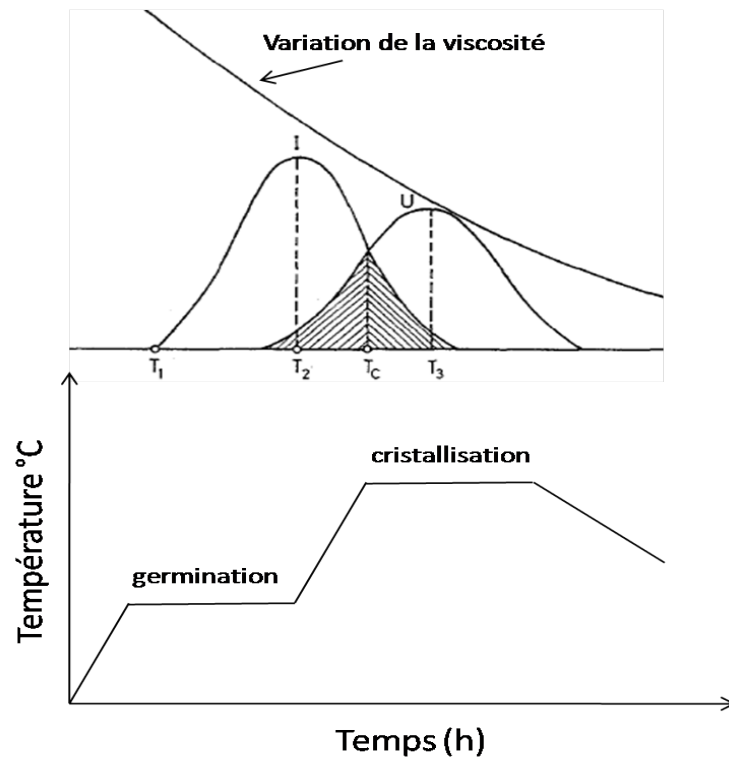


FIGURE C.4 – Courbes de nucléation/croissance et évolution de la viscosité en fonction de la température. Exemple de traitement thermique de nucléation/croissance pour l'obtention de vitrocéramiques.

C.3 Effets de la séparation de phase sur les mécanismes de nucléation-croissance

Les phénomènes de séparation de phase décrits dans la partie C.1 peuvent avoir un impact important sur les mécanismes de nucléation-croissance [4]. Gutzow a proposé plusieurs mécanismes de croissance après une séparation de phase qui sont illustrés sur la figure C.5 :

- (A) La cristallisation de la phase présente dans les gouttelettes est favorisée, puis ces mêmes gouttelettes servent de germes pour la cristallisation partielle ou totale de la matrice englobante.
- (B) Des sites actifs se développent dans les gouttelettes jusqu'à leur cristallisation complète. Cet état peut aboutir au même état final que pour le scénario A.
- (C) La cristallisation a préférentiellement lieu dans la phase résiduelle, puis la cristallisation des gouttelettes est induite par les interfaces. Ceci conduit alors à un matériau complètement dévitrifié.

C.4 Mûrissement d'Ostwald

Après une séparation de phase, une étape de mûrissement peut avoir lieu afin de minimiser l'énergie interfaciale du système. Si la température et la durée sont suffisantes, les particules ou les phases séparées vont

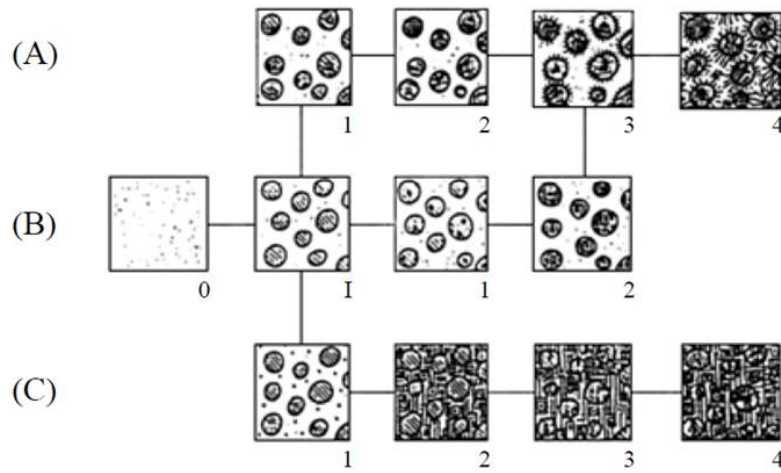


FIGURE C.5 – Schéma illustrant l'effet de la séparation de phase liquide-liquide sur les mécanismes de cristallisation [5].

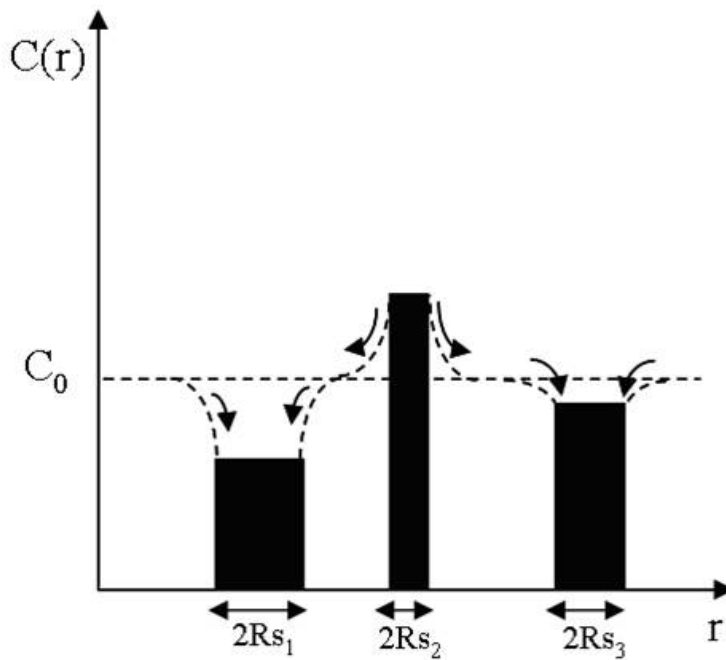


FIGURE C.6 – Schéma illustrant l'évolution du profil de concentration lors d'un mûrissement d'Ostwald. Les particules de rayon élevé grossissent aux dépends des plus petites [6].

évoluer. Dans le cas d'une faible sursaturation, soit r^* le rayon critique des particules stables à un instant donné. Les particules de rayon $r < r^*$ ont tendance à se dissoudre, alors que les particules de rayon $r > r^*$ grossissent. Ce phénomène est appelé mûrissement d'Ostwald et est illustré schématiquement sur la figure C.6.

Références

- [1] J.E. Shelby. *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd edition. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [2] V. Fokin, E. Zanutto, N. Yuritsyn, and J. Schmelzer. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses : A 40 years perspective. *J. Non-Cryst. Solids*, 352 :2681 – 2714, 2006.
- [3] J.P. Grandet. *Élaboration et caractéristiques des cristaux massifs et en couches minces pour l'optique*. EDP Sciences, 2003.
- [4] A. H. Ramsden and P. F. James. The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in BaO-SiO₂ glasses. *J. Mater. Sci.*, 19 :2894–2908, 1984.
- [5] I. Gutzow. Induced crystallization of glass-forming systems : A case of transient heterogeneous nucleation (part II). *Comtemp. Phys.*, 21 :243–263, 1980.
- [6] Y. Ramjauny. *A model system to give an insight into the behaviour of gold nanoparticles under ion irradiation*. PhD thesis, École Polytechnique, ParisTech, 2010.

Optimisation des traitements thermiques : traitements non retenus pour l'étude de l'influence de l'irradiation

De nombreux traitements thermiques ont été réalisés afin d'optimiser la quantité de powellite cristallisée et la distribution en taille des cristaux. Dans les paragraphes suivants sont présentées les analyses par MEB, DRX et spectroscopie Raman qui donnent accès à la distribution de taille des cristaux, à la nature et à la quantité des phases cristallisées. Dans cette partie, les analyses Raman sont seulement utilisées pour vérifier que seule la phase powellite est présente, car cette méthode est plus sensible que la diffraction des rayons X pour détecter la phase Na_2MoO_4 . Afin de comparer la quantité de powellite formée lors des traitements thermiques, nous comparerons l'aire sous les pics de diffraction calculée selon la méthode présentée page 64.

D.1 Traitement de croissance (C)

L'un des objectifs principaux de la synthèse des matériaux vitrocristallins modèles est d'obtenir une large distribution en taille de cristaux, ce qui nécessite des traitements de croissance. Nous avons choisi une température de croissance de 1050°C , qui est utilisée pour la phase de frittage lors de la fabrication de powellite pure [1]. Au début de cette étude, nous avons réalisé des traitements de croissance comprenant deux étapes : 2 heures à 950°C suivies d'une étape de croissance à 1050°C pendant 2 ou 20 heures. La première étape à 950°C est une étape de nucléation mais cette température s'est avérée moins adaptée que la température de 820°C retenue dans cette étude. Ce type de traitement est donc un traitement essentiellement de croissance. Les échantillons préparés selon le protocole présenté sur la figure 2.1 page 59 sont introduits dans le four déjà à

950°C puis après 2 heures la température est montée à 1050°C à une vitesse de 10°C/min. La deuxième phase de croissance dure 2 heures ou 20 heures à 1050°C.

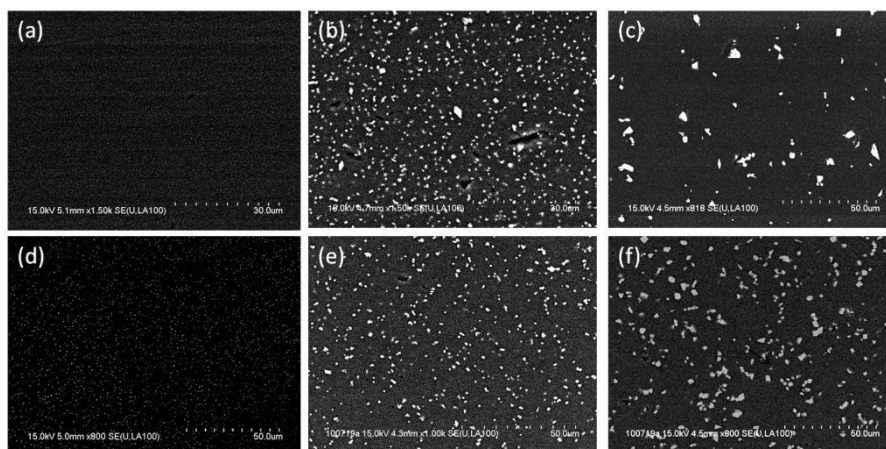


FIGURE D.1 – Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres traités 2 h à 950°C et 2 ou 20 h à 1050°C. (a) échantillon M25g, (b) échantillon M25g 2 h à 1050°C, (c) échantillon M25g 20 h à 1050°C, (d) échantillon M5g, (e) échantillon M5g 2 h à 1050°C, (f) échantillon M5g 20 h à 1050°C. Les cristaux apparaissent en clair et le verre résiduel en sombre. Les grossissements sont différents pour les deux échantillons.

Les clichés MEB des échantillons traités et de référence sont donnés sur la figure D.1. Les clichés (a) et (d) correspondent aux échantillons avant traitement, les cristaux sont peu visibles du fait de leur faible taille (environ 200 nm pour M25g et 400 nm pour M5g) et du faible grossissement utilisé pour la comparaison avec les échantillons traités. Les autres clichés correspondent aux échantillons après 2 et 20 heures de croissance à 1050°C, le nombre de cristaux diminue avec le temps de traitement alors que la taille des cristaux augmente fortement. En effet, les cristaux passent d'une taille de 200 nm environ à une taille autour du micron pour M25g et d'une taille de 400 nm à des tailles allant jusqu'à 5 μm après un traitement de 20 heures de croissance. Le traitement de croissance semble dissoudre la powellite car le volume total de cristaux de powellite a fortement diminué entre le cliché (b) et le cliché (c). Les petits cristaux pourraient se dissoudre au profit des plus gros.

Les analyses DRX (cf. fig. D.2, (a)) et Raman (cf. fig. D.2, (b)) montrent que seule la powellite cristallise dans le volume des vitrocéramiques. L'analyse de l'aire des pics de diffraction montre que l'évolution de la quantité de powellite dépend de la teneur initiale en MoO₃ et confirme le fait que la phase de croissance à 1050°C dissout la powellite ou du moins fait diminuer le volume diffractant de powellite visible en DRX. En effet, après 2 h de croissance la quantité augmente fortement dans l'échantillon M25g alors qu'elle diminue de façon significative dans l'échantillon M5g, puis l'inverse est observé après 20 h de croissance. Ces comportements différents en cristallisation pourraient être dus aux différences de composition du verre parent qui influencent les courbes de nucléation croissance. Les différences de tailles des cristaux de powellite avant le traitement thermique pourraient également jouer un rôle. Après 20 h de croissance, la quantité de powellite est légèrement supérieure à celle après la trempe mais reste bien inférieure à la quantité de powellite obtenue par le traitement

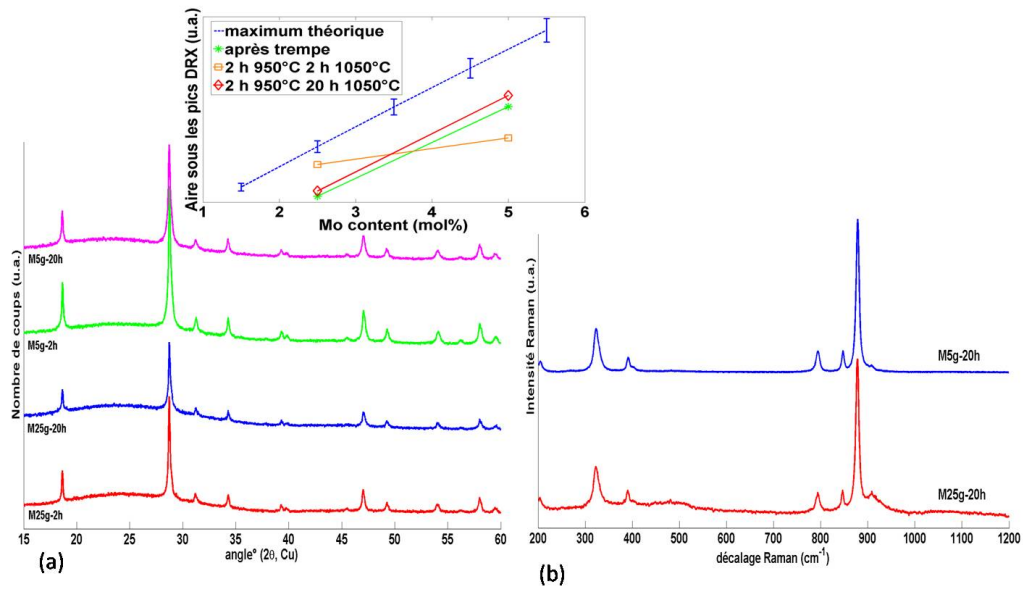


FIGURE D.2 – Analyses de phases dans les échantillons après croissance à 1050°C. (a) Diagrammes de DRX, (b) spectres Raman. Mxg-2h verres traités 2 h à 950°C et 2 h à 1050°C. Mxg-20h verres traités 2 h à 950°C et 20 h à 1050°C. Médaille : Aire sous les pics de DRX de la phase powellite.

N. Ces résultats sont en accord avec les données trouvées dans la référence [2] qui montrent que la température de dissolution de la powellite se situe vers 870°C.

Ce traitement est donc très efficace pour faire croître les cristaux de powellite, cependant la quantité de powellite semble diminuer avec le temps de croissance. Ce dernier point est un obstacle pour l'obtention de matériaux modèles avec un verre résiduel de composition constante entre les échantillons à teneur variable en oxyde de molybdène. Ce type de traitement thermique ne sera donc pas retenu pour la suite.

D.2 Traitement de croissance directe (CD)

Lors de ce travail de thèse un autre type de traitement, dont le schéma temporel est donné sur la figure D.3, a été utilisé afin d'étudier une phase de croissance directement après fusion. Ce traitement est appelé croissance directe (CD). Lors de ce traitement, il n'y a pas de deuxième coulée après la dernière fusion mais une descente en température jusqu'à 1100°C à une vitesse de 20°C/min. La température de 1100°C a été choisie afin de comparer la vitesse de croissance à 1050 et 1100°C. À 1100°C, la viscosité des échantillons ne permet pas de procéder à une coulée, c'est pourquoi ces synthèses ont eu lieu dans des creusets en Pt/Au 5 % pour faciliter le démoulage après une trempe dans l'air. Notons que, la couleur violette des échantillons est due à la diffusion de nanoparticules d'or du creuset vers l'échantillon. Les observations par MEB n'ont pas permis de mettre en évidence un éventuel rôle des particules d'or dans la cristallisation de la powellite.

Pour l'échantillon M25g, après 2 h de croissance directe, seules des particules sphériques de quelques cen-

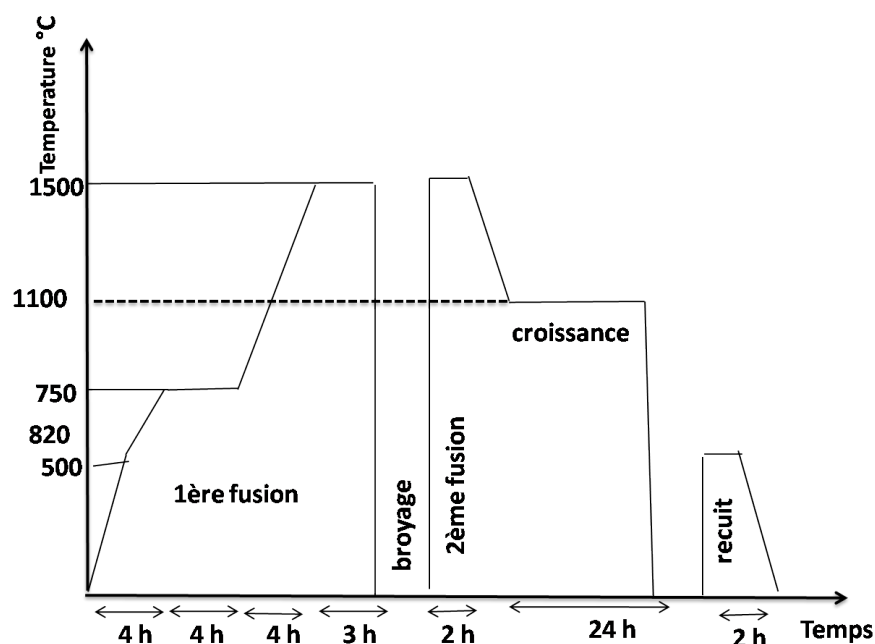


FIGURE D.3 – Profil thermique utilisé pour la synthèse de vitrocéramiques par traitement de croissance directe.

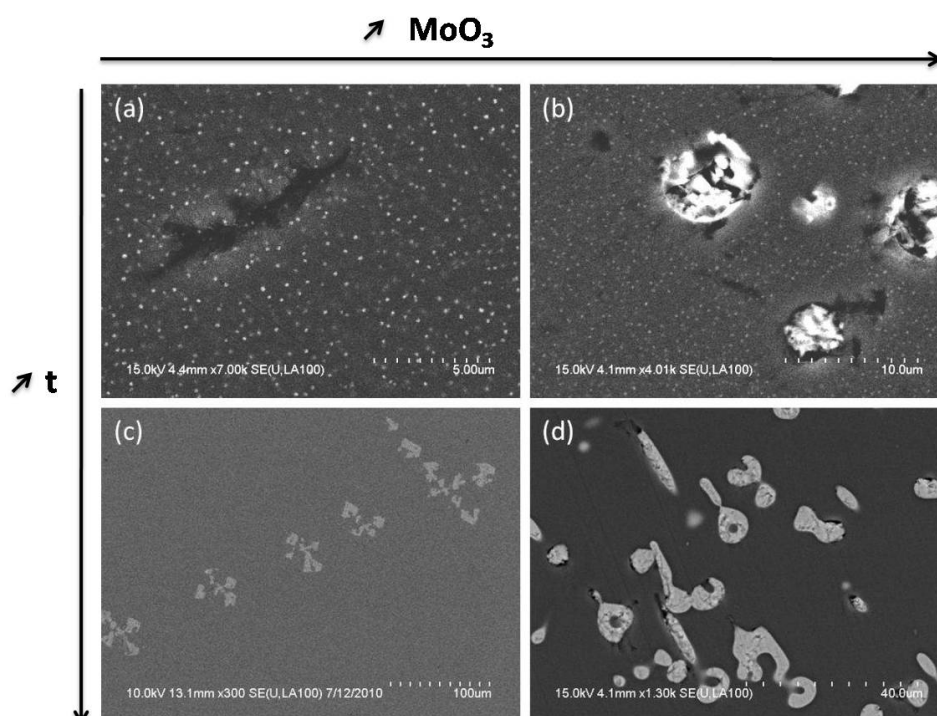


FIGURE D.4 – Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres traités directement après le second affinage. (a) M25g après 2 h à 1100°C, (b) M5g après 2 h à 1100°C, (c) M25g après 24 h à 1100°C, (d) M5g après 24 h à 1100°C.

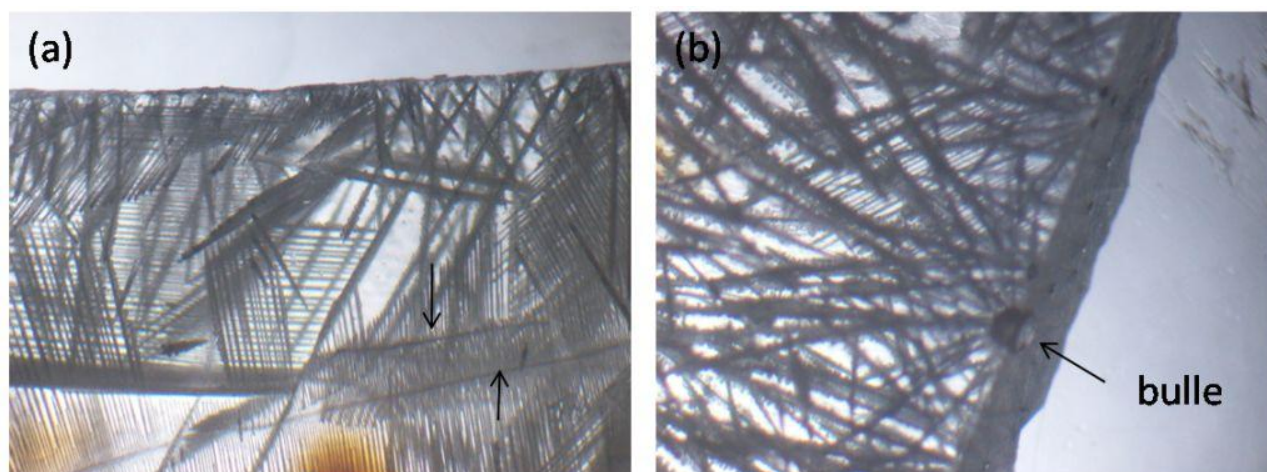


FIGURE D.5 – Observation à la loupe binoculaire de l'échantillon M25g après 24 h de croissance à 1050°C. (a) surface en contact avec l'air, (b) surface en contact avec le creuset. Il semble que les dendrites se développent à partir de bulles présentes à l'interface vitrocéramique/creuset. Sur (a) les flèches indiquent l'axe central de dendrites en bi-râteau.

taines de nanomètres en diamètre sont observables (cf. fig. D.4, (a)). D'après les analyses DRX et Raman, ce sont des cristaux de powellite. Les phénomènes de nucléation et de croissance de la powellite dans les trois autres échantillons, semblent très différents de ceux observés jusqu'ici. En effet, des sphères creuses de powellite, de diamètres allant jusqu'à 10 μm , sont observables dans tout l'échantillon M5g après 2 h de croissance directe à 1100°C (cf. fig. D.4, (b)). Ces sphères sont entourées par des particules d'une centaine de nanomètres de diamètre riches en oxyde de molybdène. Ces dernières sont vraisemblablement de la powellite d'après les analyses par DRX et Raman. La présence de ces sphérules est vraisemblablement la trace d'une séparation de phase liquide-liquide lors du refroidissement de 1500 à 1100°C. Dans la littérature, la séparation de phase dans des verres borosilicatés riches en MoO_3 a été étudiée par Cousi et plusieurs auteurs [3–7]. La séparation de phase liquide-liquide apparait pour des températures proches de 1150°C et précède la cristallisation de phases molybdates [6]. Comme nous le verrons par la suite des morphologies semblables sont observables après refroidissement lent (cf. § D.4 p. 242).

Pour les échantillons ayant été traités 24 h à 1100°C, la croissance de la powellite est assez singulière. Dans l'échantillon contenant 2.5 %mol de MoO_3 , des aiguilles de tailles centimétriques sont observables à l'œil nu, alors que tous les autres échantillons synthétisés lors de ce travail de thèse sont simplement opaques pour les mêmes teneurs en oxyde de molybdène. Les cristaux de powellite sont constitués de dendrites doubles en forme de bi-râteau avec un axe central et de nombreux axes perpendiculaires à ce dernier. La section des aiguilles est cruciforme (cf. fig. D.4, (c)). Cette morphologie a déjà été observée dans la littérature dans des verres complexes à faible teneur en oxyde de molybdène traités à des températures inférieures à 810°C [2]. Notons que ces aiguilles cruciformes ont été observées pour des concentrations en oxyde de molybdène de 0.5 et 2.5 %mol et pour des traitements thermiques longs à 820 ou 1100°C. De plus, il semble que la croissance des

dendrites se fasse principalement à partir de bulles présentes à l'interface avec le creuset. L'observation à la loupe binoculaire permet de comprendre l'alignement des croix à quatre branches observés par MEB, puisque ceux sont les axes perpendiculaires du même bi-râteau (cf. fig. D.4, (c)). Pour $[\text{MoO}_3] = 5 \text{ \%mol}$, la forme des cristaux de powellite est inhabituelle (cf. fig. D.4, (b,d)). De nombreux cristaux non facettés sont observables, ce sont des cristaux arrondis et creux ou allongés de plusieurs microns. A notre connaissance cette morphologie de cristaux de powellite n'a jamais été rapportée dans la littérature.

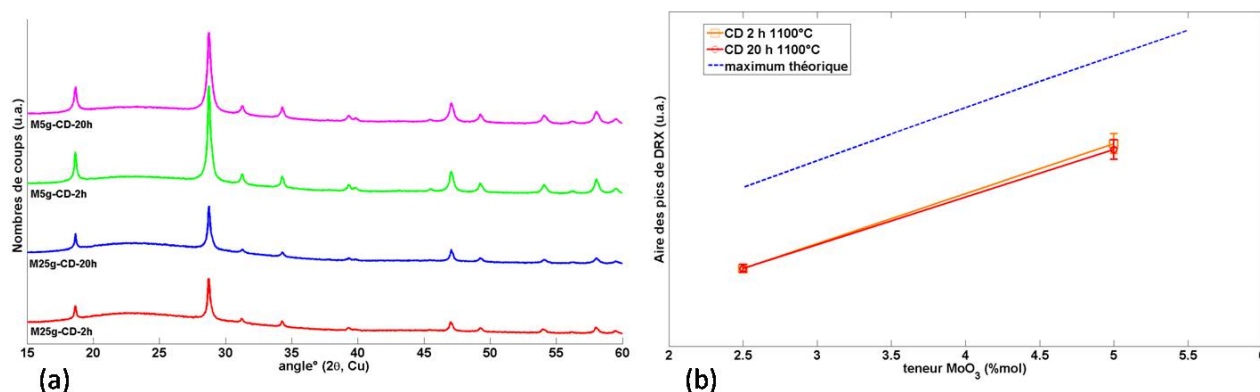


FIGURE D.6 – Analyse de phases dans les échantillons après croissance directe à 1100°C. (a) Diagrammes de DRX, (b) aire sous les pics de diffraction de la powellite.

Les diagrammes de DRX (cf. fig. D.6, (a)) montrent que seule la phase powellite cristallise lors du traitement thermique de croissance directe. La comparaison des aires sous les pics de diffraction de la phase powellite (cf. fig. D.6, (b)) montre que la quantité de powellite diminue légèrement avec la durée du traitement ((cf. fig. B.3, (b))). Cependant cette diminution est bien moins importante que lors de la phase de croissance à 1050°C pour des durées équivalentes. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les processus de croissance sont très différents. En effet, en 2 heures et 24 heures de croissance directe la morphologie des cristaux passe de nano sphérules à des dendrites cruciformes de taille centimétriques pour une teneur en oxyde de molybdène de 2.5 %mol. De même, pour l'échantillon avec 5 %mol d'oxyde de molybdène, la morphologie des cristaux est totalement différente entre 2 heures et 24 heures de croissance à 1100°C. Les processus de murissement classique d'Ostwald (cf. § C.4 p. 229) ne semblent pas avoir lieu lors de ce traitement.

Les échantillons obtenus par ce traitement thermique de croissance directe ne sont pas de bons candidats pour notre étude. D'une part, la quantité de powellite formée est bien inférieure au maximum théorique possible et à celle obtenue par le traitement de nucléation simple (N). D'autre part, la morphologie des cristaux est singulière et les processus de nucléation-croissance ne permettent pas d'obtenir une distribution homogène des cristaux au sens de vitrocéramiques modèles (homogénéité de morphologie et distribution en volume des cristaux). Ce type de traitement thermique ne sera donc pas retenu pour la synthèse des vitrocéramiques modèles riches en powellite.

D.3 Traitement nucléation croissance (NC)

De nombreux traitements comportant une phase de nucléation à 820°C et une phase de croissance à des températures de croissance de 950°C ou 1050°C ont été réalisés afin d'obtenir des cristaux de powellite plus gros tout en ayant la même quantité de powellite qu'après le traitement N pour une teneur donnée en MoO₃. Comme nous l'avons vu précédemment (cf. § D.1), les phases de croissance à 1050°C entraînent la dissolution de certains cristaux de powellite, nous avons donc également utilisé une température de 950°C pour limiter la dissolution des cristaux de powellite.

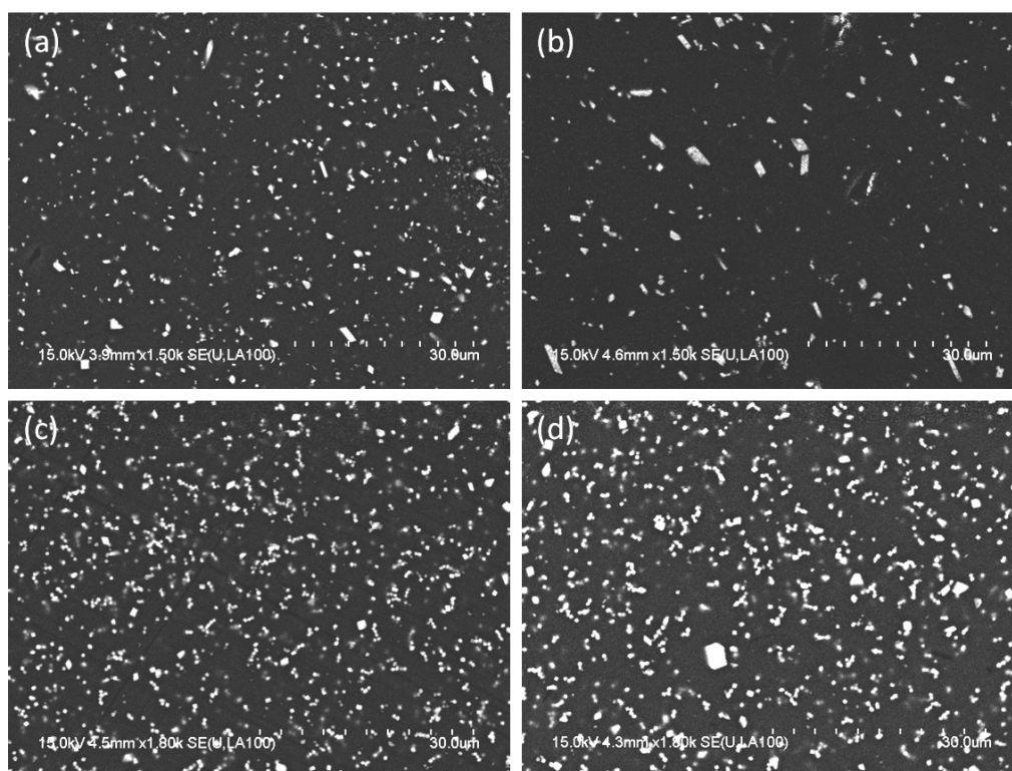


FIGURE D.7 – Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres traités 2 h à 820°C et 10 h ou 18 h à 1050°C. (a) Échantillon M25g après 2 h à 820°C et 10 h à 1050°C, (b) échantillon M25g après 2 h à 820°C et 18 h à 1050°C, (c) échantillon M45g après 2 h à 820°C et 10 h à 1050°C, (d) échantillon M45g après 2 h à 820°C et 18 h à 1050°C.

Le premier traitement comprend une phase de nucléation de 2 heures à 820°C et une phase de croissance à 1050°C de 10 ou 18 heures. Les clichés MEB des échantillons M25g et M45g traités thermiquement sont présentés sur la figure D.7. Comme prévu, la taille des cristaux augmente avec le temps de croissance et leur nombre diminue. Le volume de cristaux diminue clairement entre 10 et 18 heures de croissance dans l'échantillon M25g (cf. fig. D.7, (a et b)).

L'étude par DRX et spectroscopie Raman (cf. fig. D.8) montre que seule la phase powellite cristallise dans le volume. Sur la figure D.9 sont reportées toutes les aires sous les pics de powellite des traitements présentés dans ce paragraphe. La dissolution des cristaux de powellite pendant la phase de croissance (entre 10 et 18

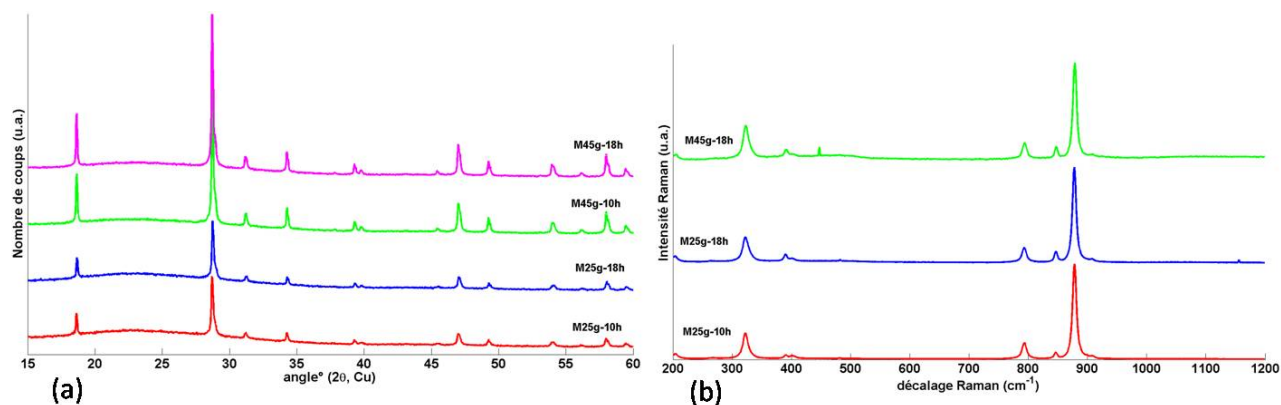


FIGURE D.8 – (a) Diagrammes de DRX des échantillons M25g et M45g traités 2 h à 820°C et 10 h ou 18 h à 1050°C. (b) Spectres Raman normalisés à la raie la plus intense des mêmes échantillons. Mxg-10h correspond à l'échantillon Mxg traité 2 h à 820°C et 10 h à 1050°C. Mxg-18h correspond à l'échantillon Mxg traité 2 h à 820°C et 18 h à 1050°C.

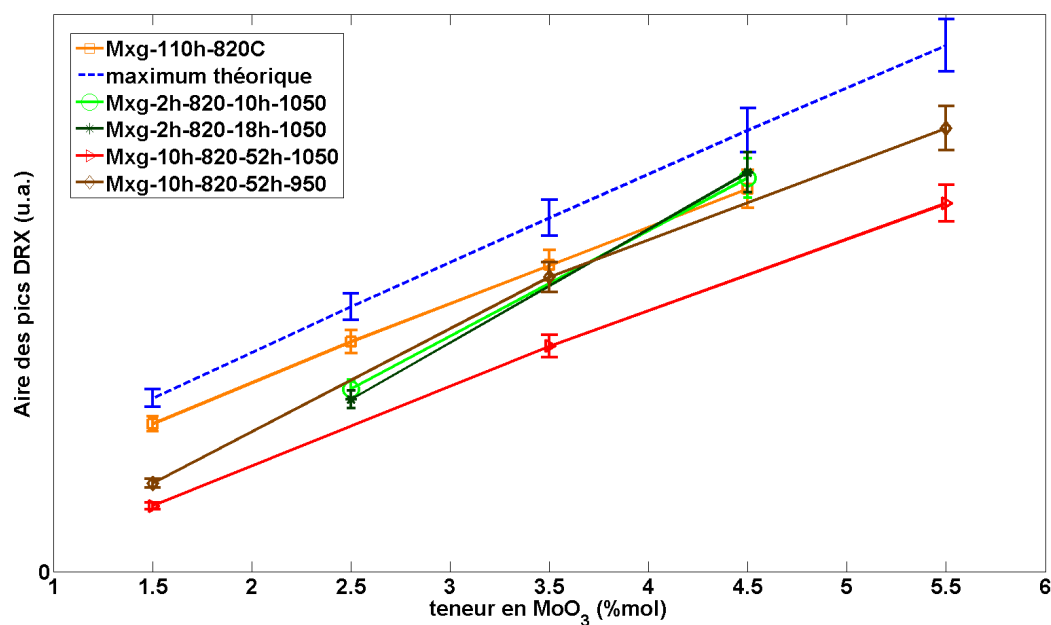


FIGURE D.9 – Aire sous les pics de diffraction de la powellite pour divers traitements de nucléation croissance sur la série Mxg. La légende des courbes contient la durée en heures et la température en degré °C des différentes phases de traitement.

heures) est nettement mise en évidence par la DRX pour l'échantillon M25g. Cette dissolution ne semble pas se produire pour les échantillons M45g traités de la même manière. Ceci pourrait être dû à plusieurs facteurs comme la taille des cristaux de powellite après la phase de nucléation ou la composition du verre parent.

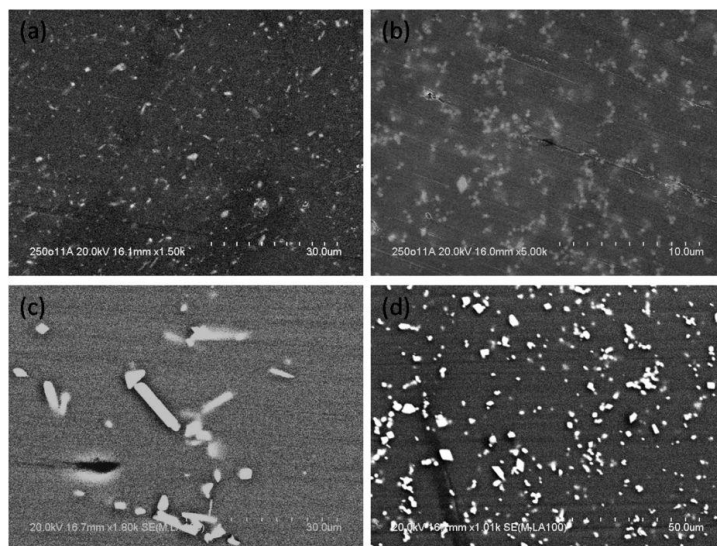


FIGURE D.10 – Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres traités 10 h à 820°C et 22 h à 950°C ou à 1050°C, (a) échantillon M15g après 10 h à 820°C et 52 h à 950°C, (b) échantillon M35g après 10 h à 820°C et 52 h à 950°C, (c) échantillon M15g après 10 h à 820°C et 52 h à 1050°C, (d) échantillon M35g après 10 h à 820°C et 52 h à 1050°C.

Afin de limiter la dissolution des cristaux de powellite, un traitement de 10 heures à 820°C et de 52 heures à 950°C a été réalisé. Sur la figure D.10 sont présentés les clichés MEB d'échantillons de la série Mxg traités par nucléation croissance avec une température de croissance de 950 ou 1050 °C. La vitesse de croissance des plus gros cristaux à 950°C est clairement très inférieure à celle à 1050°C. La comparaison des aires des pics de DRX montre encore une fois la dissolution de certains cristaux de powellite lors des phases de croissance à 1050°C (cf. fig. D.9). Ici la dissolution est observée pour toutes les teneurs initiales en MoO₃, ceci pourrait être dû à la durée de traitement qui est relativement longue (52 heures).

Tous les traitements thermiques testés jusqu'ici et comportant une phase de croissance ne permettent pas d'obtenir autant de powellite que lors du traitement de nucléation pure (d'après les résultats de DRX). La phase à 950°C ne permet ni d'obtenir des tailles de cristaux plus importantes que lors du traitement N, ni d'obtenir autant de powellite d'après la DRX. C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser un traitement plus complexe comportant trois phases dont les résultats sont donnés dans le chapitre 2 (cf. p. 73).

Remarque : Nous avons également réalisé un traitement comprenant une phase de croissance (24 h à 1050°C) puis une phase de nucléation (72 h à 820°C) afin de recristalliser la powellite dissoute pendant la phase de croissance. Les résultats détaillés ne sont pas présentés ici, seulement quelques conclusions. La distribution en

taille est très hétérogène, des cristaux de plusieurs microns sont entourés de nombreux cristaux de quelques centaines de nanomètres. D'après l'analyse par DRX, la quantité de powellite obtenue est légèrement inférieure à celle obtenue lors du traitement N.

D.4 Traitement refroidissement lent (RL)

Lors de ce travail, nous avons réalisé un refroidissement lent ($1.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$) plus représentatif des conditions de refroidissement lors de la vitrification industrielle [2]. Ce traitement a été réalisé sur les échantillons M25g et M5g afin de vérifier que seule la phase powellite CaMoO_4 cristallise et avec quels processus. En effet, plusieurs études précédentes ont montré que lors d'un refroidissement lent ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) la phase Na_2MoO_4 peut être favorisée [8]. De plus, les processus de cristallisation font intervenir la séparation de phase [4, 8].

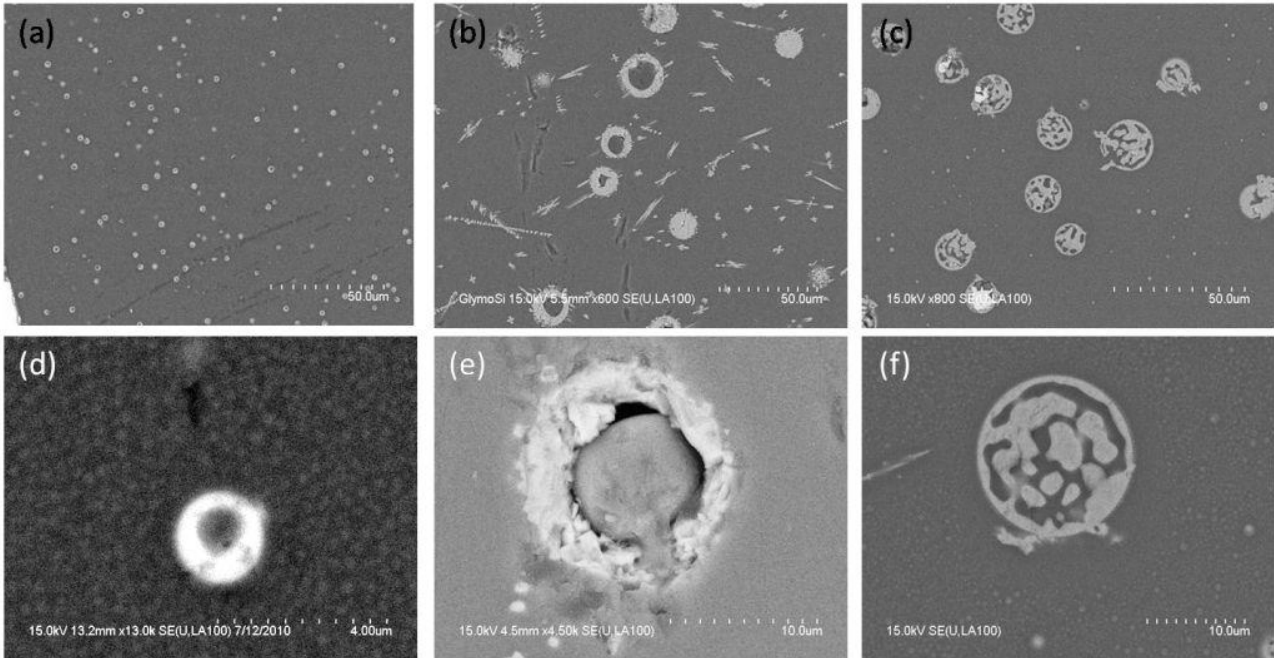


FIGURE D.11 – Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de vitrocéramiques refroidies à $1.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (a,d) Échantillon M25g, (b,e) échantillon M5g, bords de l'échantillon, (c,f) échantillon M5g, centre de l'échantillon.

Les clichés MEB des échantillons refroidis lentement sont présentés sur la figure D.11, la microstructure est très différente de celles observées jusqu'ici. En effet, pour les deux teneurs en MoO_3 , des globules riches en éléments lourds sont présents en volume. D'après l'analyse par DRX (cf. fig. D.12, (a)), seule la phase powellite cristallise lors du refroidissement lent dans les deux échantillons. La présence de globules est vraisemblablement due à une séparation de phase liquide-liquide précédant la cristallisation de la phase powellite. La microstructure de l'échantillon M25g refroidi lentement est proche de l'échantillon M25g obtenu par croissance directe de 2 heures. Ceci est lié au fait que la descente en température entre 1500 et 1100°C est relativement lente pour ces deux traitements. La comparaison des deux microstructures permet de mettre en évidence l'influence de la

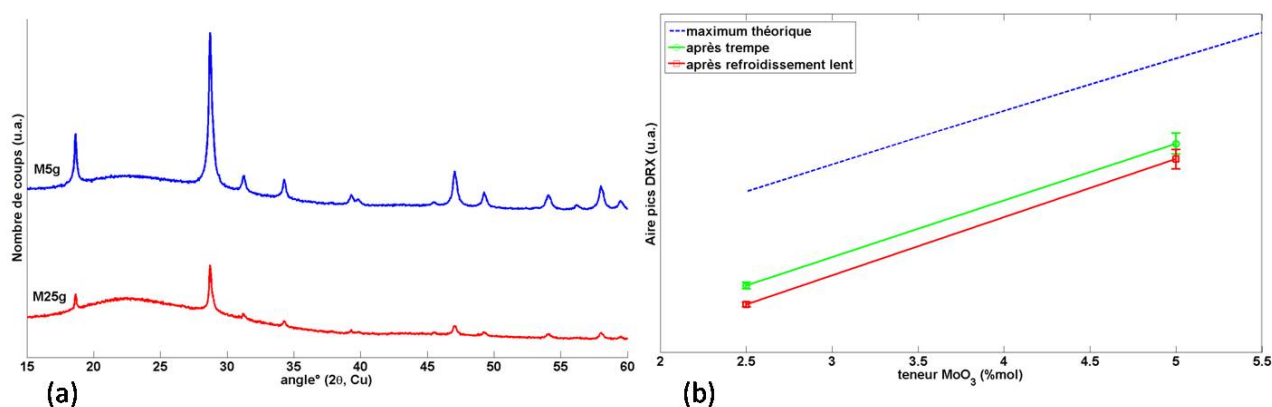


FIGURE D.12 – (a) Diagrammes de DRX de la série refroidie lentement. Tous les pics sont attribués à la phase powellite. (b) Aire sous les pics de powellite en fonction de la teneur en MoO_3 et du traitement thermique.

vitesse de refroidissement sur la taille des phases séparées. En effet, pour les échantillons refroidis à environ $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (cf. fig. D.4, (a) p. 236) les sphérules sont de diamètre inférieur au micron pour une teneur en MoO_3 de 2.5 %mol, alors que pour le même échantillon refroidi lentement à $1.6^\circ\text{C}/\text{min}$ une deuxième population de sphérules de diamètre supérieur est également observée (cf. fig. D.11, (a)).

La taille des phases séparées de l'échantillon M5g étant plus adaptées à l'observation par MEB que celle de M25g, l'échantillon M5g a été étudié plus en détail. Deux microstructures sont observées dans cet échantillon refroidi lentement en fonction de la distance avec l'interface verre/creuset.

Dans les régions proches des surfaces, des sphères riches en éléments Ca, Mo, Gd et Na pouvant atteindre une vingtaine de microns de diamètre et contenant du verre sont observées dans le volume de l'échantillon (cf. fig. D.11, (b,e)). Ces sphères sont constituées essentiellement de cristaux de powellite dont la morphologie n'a pas été déterminée. Dans la matrice englobante, une autre morphologie de cristaux est observée : des dendrites à section cruciforme. Cette morphologie est caractéristique des basses températures ou des faibles concentrations en MoO_3 [2]. Il semble donc que ces dendrites se soient développées dans une seconde étape, soit à de faibles températures ou du fait d'une faible concentration en molybdène dans la matrice englobant les sphérules.

Dans la région centrale, un autre type de microstructure, plus complexe, a été observé. Ces sphérules contiennent à la fois une phase riche en éléments Ca et Mo et une phase vitreuse. De plus, des nano sphérules riches en éléments lourds, vraisemblablement en Mo, sont observées entre les sphérules les plus grosses.

La différence de microstructure dans l'échantillon M5g est donc très importante mais n'est pas clairement expliquée. En effet, deux régions de couleurs différentes ont été identifiées : le centre de l'échantillon qui ne semble pas avoir été atteint par la diffusion de l'or depuis l'interface avec le creuset et la périphérie qui a pris une coloration violette pendant le refroidissement. Cette coloration est attribuée de façon sûre à la diffusion d'atomes ou de clusters d'or et est due à la corrosion des creusets par le molybdène (cf. § 2.1.B p. 58). Pour l'instant, nous n'avons pas pu trouver de corrélation entre la différence de microstructure et la couleur de l'échantillon.

Cette différence de microstructure pourrait également être due aux différences de vitesse de refroidissement entre le centre et la périphérie de l'échantillon.

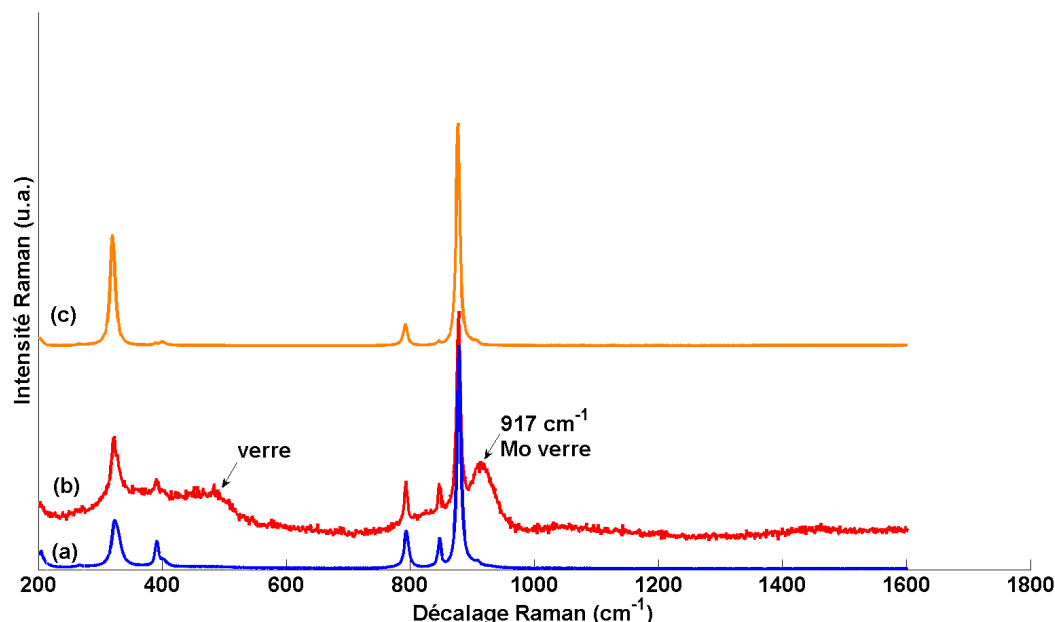


FIGURE D.13 – Spectres Raman des échantillons refroidis à 1.6°C/min normalisés à la raie la plus intense. Tous les modes de vibration sont attribués à la phase powellite. (a) M25g, sphérules micrométriques. (b) M25g, verre et sphérules nanométriques. (c) M5g, globule de 10 μm de diamètre.

L'analyse plus détaillée de ces deux échantillons permet de mieux caractériser l'origine de la séparation de phase et la nature des phases cristallisées. Pour les échantillons M25g et M5g, l'analyse par spectroscopie Raman montre que seule la phase powellite cristallise dans les phases séparées, que ce soit dans les sphérules de diamètre de quelques centaines de nanomètres ou dans les sphérules plus grandes¹ (cf. fig. D.13). La largeur de raie des modes de vibrations de la powellite sont similaires à la phase powellite cristallisée sous forme de bipyramides lors des autres traitements thermiques. Une étude détaillée par microsonde électronique a permis d'analyser la composition de la phase vitreuse dans les sphérules et dans la matrice englobante de l'échantillon M5g (bords). Ces compositions ont été obtenues en mode focalisé pour sonder uniquement le cœur des sphérules sur une moyenne de 10 mesures. Cette méthode permet de comparer la composition des deux verres mais seulement de façon relative. En effet, certaines espèces comme le sodium sont connues pour migrer sous le faisceau et sont donc sous-estimées.

Les compositions du verre parent (théorique), du verre dans la phase séparée et dans la matrice englobante (expérimentales) sont données dans le tableau D.1. Les mesures ayant été réalisées en mode pointé, l'analyse

1. Sur la figure D.13, les intensités relatives des pics sont très différentes entre les spectres. Ceci est dû au fait que le spectre (c) correspond à un seul globule avec une orientation donnée alors que les autres spectres représentent une orientation moyenne. Le spectre Raman de la powellite est connu pour dépendre très fortement de l'orientation des cristaux [1].

Verres	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MoO ₃	Gd ₂ O ₃	Total
verre parent	48.99	15.11	10.62	8.51	5.28	10.68	0.81	100
rapport/SiO₂	1	0.31	0.22	0.17	0.11	0.22	0.0165	/
verre intérieur	58.50	27.03	8.29	2.98	5.36	1.08	0.14	103.38
rapport/SiO₂	1	0.462	0.142	0.051	0.092	0.018	0.0024	/
verre extérieur	65.67	9.62	5.20	7.89	7.14	0.52	1.06	97.1
rapport/SiO₂	1	0.147	0.079	0.120	0.109	0.008	0.016	/

Tableau D.1 – Composition théorique du verre parent et compositions mesurées par microsonde électronique du verre dans la phase séparée et du verre dans la matrice englobante de l'échantillon M5g refroidi à 1.6° C/min (% mass). La région analysée correspond à celle observée par MEB sur la figure D.11, (b,e). 10 points de mesures ont été réalisés en mode focalisé pour chaque verre.

du sodium est faussée et ne sera pas discutée. Les fractions par rapport à SiO₂, qui est l'élément majoritaire et l'un des mieux dosé, sont données pour faciliter la comparaison des compositions. Les principales différences entre le verre à l'intérieur de la phase séparée et à l'extérieur sont les suivantes :

- Le verre intérieur est très enrichi en bore et très appauvri en calcium et gadolinium.
- Le verre extérieur est très appauvri en bore et molybdène, alors qu'il est légèrement enrichi en gadolinium, calcium et aluminium.

Ces analyses suggèrent une séparation liquide-liquide entre un verre riche en bore et un verre appauvri en bore. Les éléments calcium et molybdène étant des constituants de la powellite (enveloppe des sphérules), il est difficile de comparer leur teneur entre les deux verres.

Lors du refroidissement lent, des phénomènes de séparation de phase liquide-liquide ont lieu et ils sont impliqués dans la cristallisation de la phase powellite. Les analyses par DRX et spectroscopie Raman montrent que seule la phase powellite cristallise, aucune trace de la phase hydrosoluble Na₂MoO₄ n'a été détectée. Ces échantillons présentent des microstructures complexes, et ils ne seront pas retenus pour l'étude de l'irradiation aux électrons.

Cette annexe regroupe les traitements thermiques utilisés pour optimiser les traitements thermiques retenus pour l'obtention de matériaux modèles. Elle permet également de montrer que la composition de verre résiduel choisie est très résistante à la cristallisation de la phase Na₂MoO₄ réductrice dans le cadre du confinement de déchets nucléaires. Cette phase n'a été observée dans aucun échantillon jusqu'à une teneur de 5.5 %mol en MoO₃.

Références

- [1] C. Mendoza. *Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées terres rares. Application au comportement à long terme des matrices de confinement des déchets nucléaires*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2010.

- [2] X. Orlhac. *Étude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme*. PhD thesis, Université de Montpellier II, 1999.
- [3] C. Cousi, F. Bart, and J. Phalipou. Phase separation and crystallization induced by adding molybdenum and phosphorus to a soda-lime-silicate glass. *Glass Technol.*, 45 :65–67, 2004.
- [4] N. Chouard. *Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [5] S. Schuller, O. Pinet, A. Grandjean, and T. Blisson. Phase separation and crystallization of borosilicate glass enriched in MoO_3 , P_2O_5 , ZrO_2 , CaO . *J. Non-Cryst. Solids*, 354 :296–300, 2008.
- [6] S. Schuller, O. Pinet, and B. Penelon. Liquid-liquid phase separation process in borosilicate liquids enriched in molybdenum and phosphorus oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 :447–454, 2011.
- [7] C. Martineau, V. Michaelis, S. Schuller, and Kroeker. Liquid-liquid phase separation in model nuclear waste glasses : A solid-state double resonance NMR study. *Chem. Mater.*, 22 :4896–4903, 2010.
- [8] M. Magnin. *Étude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2009.

Irradiations gamma

Dans ce travail, nous avons réalisé des irradiations γ dont les caractéristiques sont données dans le chapitre 2 page 70. Nous allons résumer ici les effets de la composition du verre et de sa structure sur les processus de création des défauts ponctuels paramagnétiques étudiés par RPE. Dans la dernière partie, nous comparerons les irradiations β et γ pour une dose de 10^7 Gy.

E.1 Effets de la composition

Dans cette partie, nous détaillerons les effets de la composition de la matrice vitreuse sur la quantité de défauts ponctuels créés par une irradiation γ de 10^7 Gy.

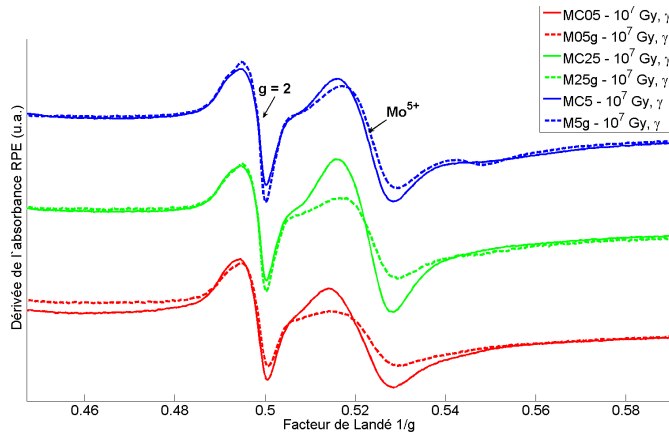


FIGURE E.1 – Effets de la teneur en CaO sur le spectre RPE des défauts ponctuels d'irradiation ($g \approx 2$) et du Mo^{5+} ($g = 1.91$).

La figure E.1 illustre l'effet de la teneur en calcium sur la quantité de défauts ponctuels créés. Les spectres RPE des défauts d'irradiation ($g \approx 2$) des échantillons de la série MCxg (cf. p. 221 pour la composition) et de ceux de la série Mxg à teneur égale en MoO_3 sont très similaires. Ceci montre que la teneur initiale en CaO

n'a pas d'effet significatif sur les processus de création de défauts ponctuels dans le verre résiduel. L'analyse de l'évolution de la quantité d'ions Mo^{5+} avec l'irradiation est difficile car la quantité d'ions Mo^{5+} initiale est différente pour les deux séries, mais il semble que la réduction des ions Mo^{6+} soit similaire pour les deux séries.

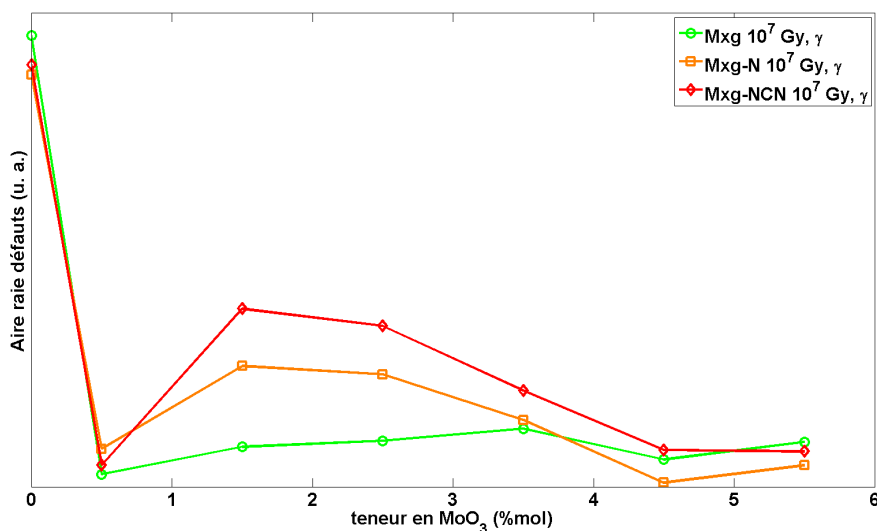


FIGURE E.2 – Évolution de la concentration en défauts d'irradiation dans les échantillons des séries Mxg, Mxg-N et Mxg-NCN irradiés aux gammas à 10^7 Gy en fonction de la teneur en MoO_3 .

La figure E.2 illustre l'évolution de la concentration en défauts d'irradiation dans les échantillons des séries Mxg, Mxg-N et Mxg-NCN irradiés aux gammas à 10^7 Gy en fonction de la teneur en MoO_3 . Cette évolution est identique à celle après des irradiations β , nous pouvons donc avancer les mêmes explications (cf. § 6.1.B p. 182).

E.2 Effets de la séparation de phase

Dans l'annexe C (cf. p. 242), nous avons présenté la microstructure des échantillons M25g et M5g refroidis lentement. Une séparation de phase verre-verre, à l'échelle microscopique, a été mise en évidence par microsonde électronique et celle-ci a une influence significative sur le spectre RPE des défauts d'irradiation (cf. fig. E.3). D'une part, la quantité de défauts créés est bien plus importante pour les échantillons refroidis lentement. D'autre part, la structure super hyperfine du BOHC est observée sur le spectre RPE pour les échantillons refroidis lentement alors qu'elle ne l'est pas pour les échantillons coulés sur plaque. Ceci signifie donc que la répartition des ions Gd^{3+} dans le réseau vitreux est très différente dans les deux séries. Il semble que dans la série refroidie lentement, les ions Gd^{3+} ne soient pas à proximité des centres BOHC. Ceci est cohérent avec les analyses par microsonde électronique, qui montrent que le verre enrichi en bore est appauvri en gadolinium (cf. tab. D.1 p. 245).

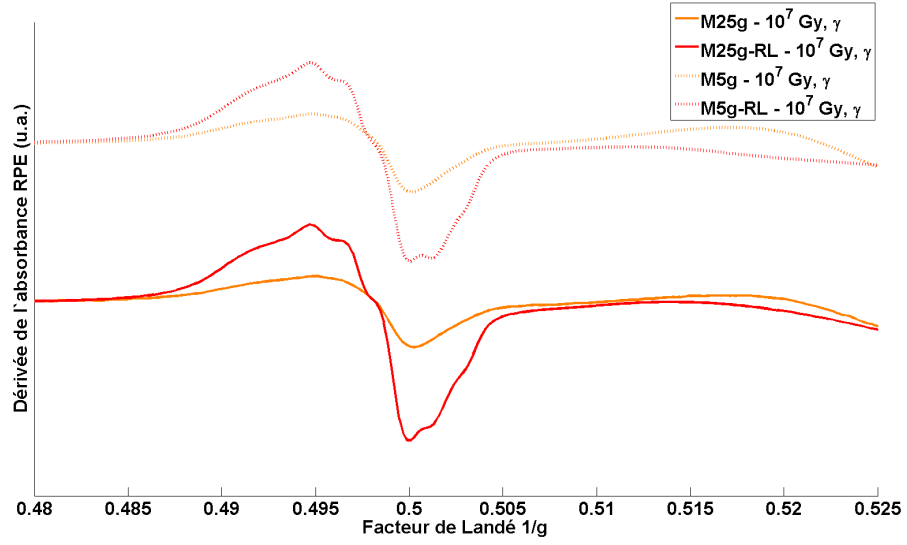


FIGURE E.3 – Comparaison des spectres RPE attribués aux défauts d’irradiation à de $g \approx 2$ des échantillons M25g et M5g coulés sur plaque et après refroidissement lent (RL).

E.3 Comparaison avec les irradiations β

Afin de comparer les irradiations β et γ nous avons analysé les types de défauts produits et la quantité de défauts ponctuels paramagnétiques produits.

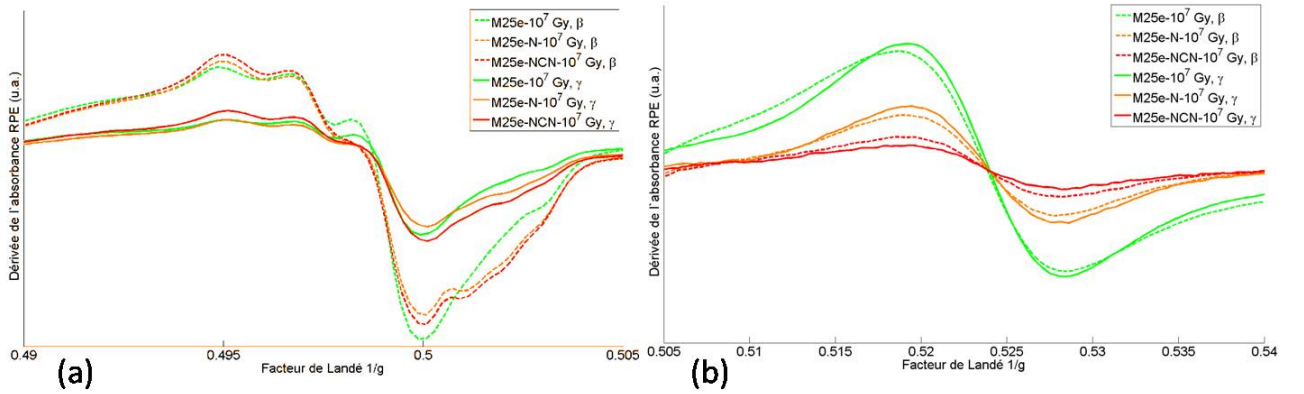


FIGURE E.4 – (a) Évolution avec les traitements thermiques des spectres RPE des défauts d’irradiation dans les échantillons dopés en Eu_2O_3 irradiés aux électrons ou γ à 10^7 Gy. (b) Évolution de la raie RPE attribuée aux ions Mo^{5+} dans les échantillons dopés en Eu_2O_3 irradiés aux électrons ou γ à 10^7 Gy.

La figure E.4, (a) illustre l’évolution avec les traitements thermiques des spectres RPE des défauts d’irradiation dans les échantillons dopés en Eu_2O_3 irradiés aux électrons ou γ à 10^7 Gy. Les types de défauts créés sous irradiation sont les mêmes pour les deux types d’irradiation : des centres BOHC et des Oxy (cf. p. 179). L’évolution de leur proportion relative avec le traitement thermique sont également similaires. Après traitement thermique, la quantité d’Oxy diminue dans les deux cas. Néanmoins la quantité de défauts ponctuels

est bien plus importante pour les échantillons irradiés aux électrons. Cette tendance est vérifiée pour tous les échantillons étudiés dans ce travail. D'autre part, la quantité d'ions Mo^{5+} après irradiation est similaire pour les deux types d'irradiation. Les processus de piégeage des excitons ont donc un rendement proche pour ces deux types d'irradiation.

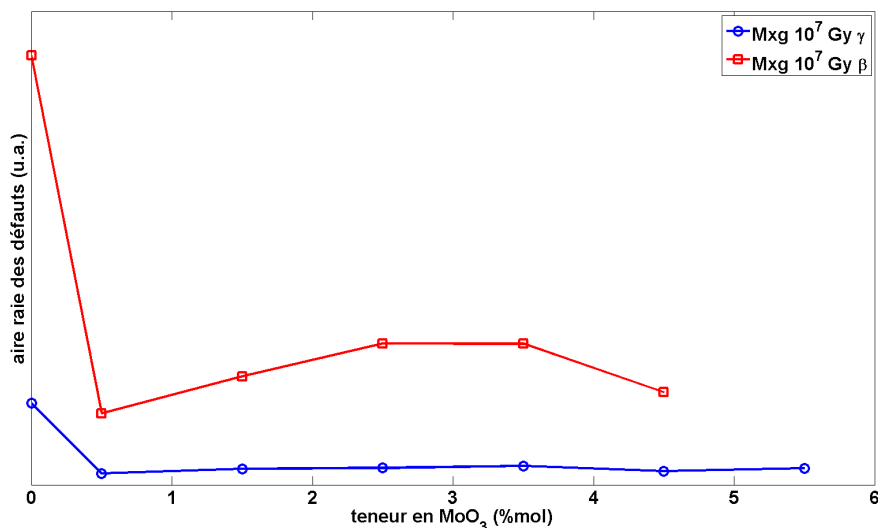


FIGURE E.5 – Évolution de la concentration en défauts d'irradiation en fonction de la teneur en MoO_3 dans les échantillons de la série Mxg irradiés aux électrons et aux gammas à une dose de 10^7 Gy.

La figure E.5 illustre l'évolution de la concentration en défauts d'irradiation en fonction de la teneur en MoO_3 dans les échantillons de la série Mxg irradiés aux électrons et aux gammas à une dose de 10^7 Gy. La quantité de défauts ponctuels produits par l'irradiation γ sont inférieures d'environ 85 % par rapport aux irradiations β . Cette tendance est vérifiée pour tous les échantillons des séries Mxg et Mxg1 de référence et traités thermiquement. Les irradiations γ sont donc moins efficaces pour la production de défauts ponctuels.

Création de défauts ponctuels dans les céramiques de référence

Dans ce travail, les effets de l'irradiation β ont principalement été étudiés sur les verres et les vitrocéramiques. Les céramiques de référence ont également été irradiées afin d'étudier l'effet du dopage sur la création de défauts ponctuels.

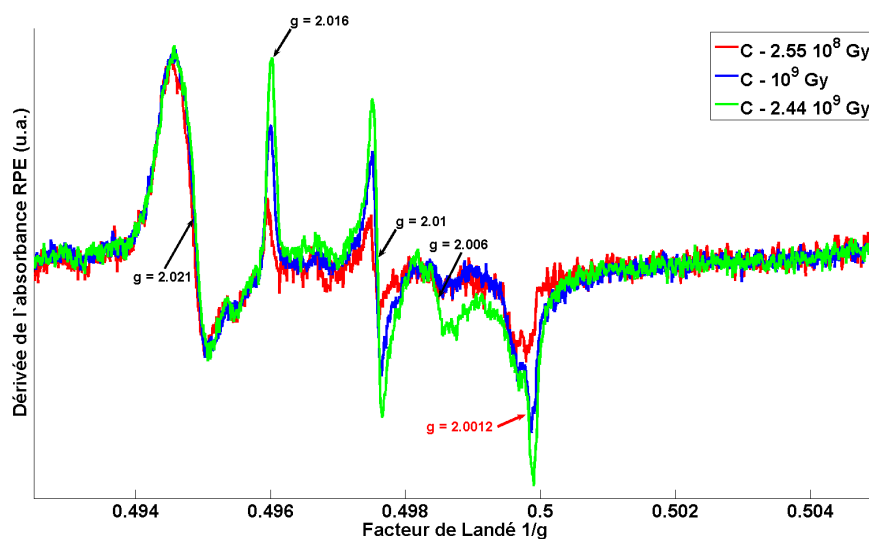


FIGURE F.1 – Spectres RPE des défauts ponctuels paramagnétiques dans la céramique C irradiée aux électrons. Les spectres sont normalisés à la raie à $g = 2.021$.

Les spectres RPE des défauts ponctuels paramagnétiques dans la céramique C, irradiée aux électrons, sont donnés sur la figure F.1. On observe sur ces spectres RPE la présence de différentes raies à $g = 2.021$, 2.016 , 2.01 et 2.006 qui correspondent à des trous piégés sur des oxygènes de la phase powellite. On observe également

une contribution à $g = 2.0012$ attribuée à un électron piégé, probablement sur une lacune d'oxygène. Lorsque la dose intégrée dans cette céramique non dopée augmente, l'intensité relative des raies à 2.016 et 2.01 s'accroît. Ce résultat montre qu'il existe au moins deux centres à trous distincts à $g = 2.021$ et à $g = 2.016, 2.01$. La raie RPE de faible intensité à 2.006 semble correspondre à un troisième centre à trous dans la structure irradiée de la phase powellite. Dans cette céramique non dopée, les processus d'excitation électronique générés par l'irradiation β mènent donc à la production de défauts ponctuels. Ces défauts ponctuels peuvent être engendrés par un ou plusieurs des processus suivants. Premièrement, la décoration de défauts diamagnétiques, préexistants dans la structure pourrait expliquer la présence des différentes raies RPE. Deuxièmement, une irradiation aux électrons induit également des chocs balistiques au sein de la structure. Enfin, la phase powellite pourrait être sensible à l'excitation électronique. Un moyen de discriminer les différents mécanismes de production de défauts dans la phase powellite serait d'effectuer des irradiations aux électrons à différentes énergies. Ce qui ferait varier, à une dose intégrée donnée, la probabilité d'un événement balistique et modifierait ainsi les proportions relatives entre les différents défauts analysés en RPE.

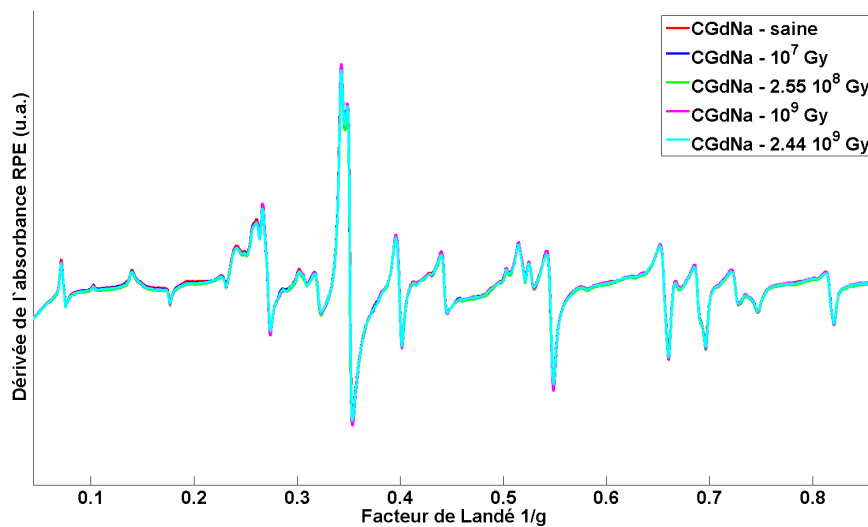


FIGURE F.2 – Spectres RPE de la céramique CGdNa irradiée aux électrons en fonction de la dose totale intégrée.

Les spectres RPE de la céramique CGdNa, irradiée aux électrons, sont donnés sur la figure F.2. L'évolution des spectres RPE avec la dose totale intégrée est peu significative, aucune contribution attribuable à des défauts ponctuels, créés sous excitation électronique, n'est observée à la différence de la céramique non dopée. De même, la réduction des ions Gd^{3+} n'est pas clairement visible puisque les intensités des raies RPE ne diminuent pas significativement avec l'augmentation de la dose totale intégrée. Pour expliquer la différence de comportement sous irradiation des céramiques C et CGdNa, deux hypothèses sont possibles :

- Soit les ions Gd^{3+} consomment des excitons, ce qui entraîne l'absence de défauts ponctuels dans la

structure powellite.

- Soit les ions Gd^{3+} paramagnétiques ont une interaction dipôle-dipôle avec les défauts ponctuels, ce qui élargit le signal RPE et le rend invisible.

L'étude de la création de défauts dans la céramique CEuNa donne des informations supplémentaires mais ne permet pas de trancher entre les deux hypothèses. La figure F.3 illustre le spectre RPE dans la région des défauts de la céramique CEuNa irradiée à 2.44×10^9 Gy. Dans cette céramique, plusieurs centres à trous et un centre à électron sont formés sous irradiation. Le centre à électrons est similaire à celui présent dans la céramique C, alors que les centres à trous sont différents. Il semblerait donc que des défauts soient formés dans une céramique dopée en terre rare et compensée en charge. Cependant l'efficacité du piégeage d'excitons par des ions Eu^{3+} et Gd^{3+} peut être différente. Il est donc impossible de savoir si la céramique CGdNa contient des défauts ponctuels paramagnétiques.

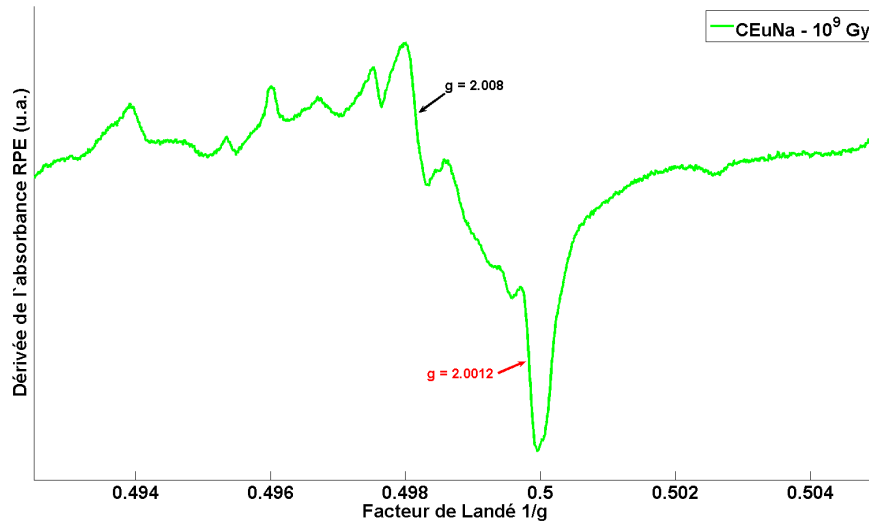


FIGURE F.3 – Spectres RPE des défauts ponctuels paramagnétiques dans la céramique CEuNa irradiée aux électrons.

L'étude des céramiques de référence donne des informations supplémentaires sur la création de défauts ponctuels. Cependant, la compréhension des mécanismes de création est complexe et n'a pas été approfondie dans ce travail.

Résumé

L'oxyde de molybdène est peu soluble dans les verres borosilicatés et peut entraîner la cristallisation de phases molybdates lors du retraitement de combustibles riches en Mo ou lorsque le taux de charge en produits de fission et actinides mineurs est élevé. Le contrôle de cette cristallisation est primordial pour garantir les propriétés de confinement des matrices.

Cette thèse est consacrée à l'étude de **vitrocéramiques modèles** riches en phase powellite (CaMoO_4) obtenues par traitements thermiques à partir d'un verre nucléaire simplifié dans le système SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - CaO - Al_2O_3 - MoO_3 - TR_2O_3 ($\text{TR} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}$). Les terres rares (TR) sont ajoutées en tant que simulants d'actinides mineurs trivalents et comme sondes spectroscopiques. L'influence des teneurs en MoO_3 et TR_2O_3 sur la cristallisation de la powellite a été étudiée.

Une large gamme de vitrocéramiques biphasées (verre résiduel similaire + powellite) avec des tailles de cristaux variées a été obtenue. Lorsque la teneur en MoO_3 est supérieure ou égale à 2.5 %mol, une séparation de phase liquide-liquide a lieu pendant la trempe. Nous avons montré, que l'ajout de terres rares inhibe la séparation de phase liée au molybdène mais entraîne une décomposition spinodale du verre résiduel. La cristallisation d'un verre complexe et l'insertion des terres rares dans la structure powellite ont également été étudiées.

L'influence de la microstructure des vitrocéramiques sur la création de défauts ponctuels et sur les évolutions structurales sous excitation électronique (irradiations β) a enfin été considérée. Dans ce travail, nous avons montré que la résistance aux excitations électroniques des vitrocéramiques est contrôlée par celle du verre résiduel.

Mots clefs : molybdène, terres rares, vitrocéramiques, cristallisation, powellite, irradiation β

Abstract

MoO_3 is poorly soluble in borosilicate glasses which can lead to the crystallization of undesired phases when its concentration or the charge load (minor actinides and fission products concentration) is too high. Crystallization control is needed to guarantee good immobilization properties.

We studied powellite-rich glass-ceramics obtained from a simplified nuclear glass in the system SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - CaO - Al_2O_3 - MoO_3 - RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}$) by various heat treatments. Rare earth elements (REE) were added as minor actinides surrogates and as spectroscopic probes. The influence of MoO_3 and RE_2O_3 content on powellite (CaMoO_4) crystallization was investigated.

Various glass-ceramics (similar residual glass + powellite) were obtained with large crystal size distributions. Phase separation due to molybdenum occurs during quenching when $[\text{MoO}_3] \geq 2.5$ mol%. We showed that increasing the rare earth content can suppress the phase separation due to molybdenum but it leads to spinodal decomposition of the residual glass. Furthermore, we studied the effects of parent glass complexification and the insertion of Gd^{3+} ions into the powellite structure.

In order to understand the influence of microstructure on evolutions under β -irradiation, we studied point defects creation and structural changes. We showed that the damage induced by electronic excitations in the glass-ceramics is driven by the damage in the residual glass.

Keywords : molybdenum, rare earth elements, glass-ceramics, crystallization, powellite, β -irradiation